

00362

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

5



FACULTAD DE CIENCIAS

UNAM

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS  
DELGADAS DE OXIDO DE COBALTO Y  
OXIDO DE TITANIO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL Grado DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

P R E S E N T A :

JOSE JESÚS MENA DELGADILLO



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## DEDICATORIA

A la memoria de mi padre, un ser excepcional: Jesús Mena Medina.

Para mi amada madre: Ana María Delgadillo, que siempre ha sido un ejemplo permanente para mi y mis hermanos.

Para mis queridos hermanos y sus familias: Patricia, Albino, Ana Luz y José Saúl.

## AGRADECIMIENTOS

Mi agradecimiento al M. en C. Enrique Barrera Calva y Dr. Eduardo Andrade Ibarra por la dirección de esta tesis.

Así como a los miembros encargados de su revisión:

Dr. Stephen Muhl Saunders  
Dr. Armando Ortíz Rebollo  
Dr. Juan Carlos Cheang Wong  
Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón  
Dr. Enrique Camarillo García.

En especial agradezco también a:

El pasante en física: Lázaro Huerta Arcos que me apoyo en la simulación de los espectros en RBS.

El M. en C. Eustacio Pérez Zavala y el físico Juan Carlos Pineda Santamaría en la operación del acelerador de 5.5 MeV del IFUNAM para la caracterización de las películas por RBS.

Al Ing. Francisco Mercado Ramírez del departamento de diseño del IFUNAM, por su apoyo en la construcción de la cámara de dispersión.

A las instituciones que colaboraron en la realización de esta tesis:

teoría y análisis RBS:

IFUNAM

Preparación de las películas delgadas:

IRE, IPH, UAM-I

Esta tesis fue posible gracias al apoyo financiero de la DGAPA que corresponde al proyecto IN108798 para la operación del acelerador Van de Graaff de 5.5 MeV del IFUNAM.

## INTRODUCCIÓN

El uso de fuentes de energía como, el sol, nuestro recurso natural, constituye una alternativa con muchas propiedades deseables para su explotación en beneficio del hombre: no cuesta, no contamina el medio ambiente, es de fácil manejo y la potencia disponible en el país es alta ( $\approx 1000 \text{ W/m}^2$ ) Estas propiedades motivan al hombre a transformar la radiación proveniente del sol a otras formas de energía más útiles como son la eléctrica o la mecánica. De esta manera se puede aprovechar la energía solar a través de dispositivos especiales para cada uso específico. En general, los dispositivos que hasta ahora el hombre ha desarrollado con estos fines son: módulos fotovoltaicos, convertidores térmicos, dispositivos optoelectrónicos, reactores para fotocatalisis, espejos reflectores de calor, etc.

El diseño de dispositivos adecuados para el aprovechamiento de la radiación solar requiere investigación aplicada muy específica. Por ejemplo para la utilización económica y eficiente de la energía solar es necesario instrumentar varios tipos de recubrimientos selectivos y/o protectores para ser usados en colectores solares. En este sentido varias superficies selectivas pueden ser aplicadas a un gran número de materiales comúnmente absorbedores como: acero, cobre, acero inoxidable, aluminio, etc.

En la fabricación de recubrimientos selectivos y protectores se utilizan una gran variedad de técnicas para el depósito de los recubrimientos en materiales (sustratos), a saber: electrodeposición, rocío pirolítico, anodización, sputtering, sol-gel, etc. En este trabajo se utilizó el método sol-gel. La gran ventaja de esta técnica es que se podrían lograr recubrimientos en grandes áreas del sustrato a un bajo costo de producción y de calidad óptica, obteniendo como resultado un mayor interés para su uso tecnológico.

En este trabajo como primer objetivo se investiga, el uso del método sol-gel en la preparación de películas selectivas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_x\text{O}_y$ ) sobre sustratos de acero inoxidable para su posible aplicación en colectores solares, y también, en sustratos de vidrio para determinar las propiedades ópticas básicas de este recubrimiento.

Como un segundo objetivo se estudia la formación de películas protectoras semitransparentes de óxido de titanio ( $\text{Ti}_w\text{O}_z$ ) sobre sustratos de vidrio, por el método de depósito químico sol-gel, ya que éste puede ser un material protector ampliamente usado en el área de energía solar.

Un tercer objetivo consistió en investigar el conjunto de la formación de capas protectoras a base de un óxido metálico de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , sobre la película negra selectiva de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , sobre sustrato de acero inoxidable, mediante el proceso de inmersión con la técnica sol-gel. Se estudia el uso de este material con propiedades ópticas que permita por una parte, el paso de la radiación solar hacia la película negra selectiva de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , y, que además, posea una baja emisividad en la región del infrarrojo. La aplicación de películas protectoras sobre diversos materiales como espejos y celdas fotovoltaicas ha sido muy utilizado, sin embargo esta protección no ha sido muy común en el área de las películas selectivas fototérmicas. Un problema muy común cuando se utilizan superficies fototérmicas en aplicaciones solares, es que al someterse a altas temperaturas y condiciones de intemperismo, se producen severos daños en el material por oxidación, difusión y/o por cambios estructurales, lo que modifica las propiedades ópticas iniciales, variando la eficiencia de la absorción solar. Así, el objetivo central de este trabajo consiste en investigar el comportamiento óptico y estructural de las

películas para 0, 20 y 70 hrs de tratamiento térmico a 400°C; similar a la que experimentarían en colectores de concentración solar.

En general éste trabajo se circunscribe al desarrollo de materiales fototérmicos para la utilización de la energía solar, la cual es considerada como limpia, accesible y barata.

A continuación se describen las partes en que se dividió el trabajo

En el capítulo I se presenta los fundamentos de las superficies selectivas y materiales intrínsecamente selectivos, los conceptos básicos de las propiedades ópticas de las películas delgadas y finalmente se hace una breve discusión de la tecnología desarrollada en algunos centros de investigación en México para la obtención de materiales selectivos.

En el capítulo II se discuten brevemente los principios químicos y físicos del proceso por inmersión sol-gel que se utilizó en la preparación de las películas delgadas.

En el capítulo III se describe el procedimiento experimental utilizado en la preparación de los soles para la fabricación de películas delgadas selectivas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y protectoras de  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ , así como la preparación de los sustratos de vidrio y acero inoxidable y, una breve descripción de los métodos y equipos experimentales utilizados en la caracterización de las películas a saber: propiedades ópticas, análisis RBS y microscopía electrónica de barrido. Finalmente en el capítulo IV se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los materiales preparados, su discusión y las conclusiones finales del trabajo

## ÍNDICE

### CAPÍTULO I

#### ANTECEDENTES

I 1 TECNOLOGÍAS FOTOTÉRMICAS	1
I 2 SUPERFICIES SELECTIVAS	1
I 3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS	2
I 3 1 EMISIVIDAD	2
I 3 2 TRANSMITANCIA, REFLECTANCIA Y COEFICIENTE DE ABSORCIÓN	4
I 3 3 ABSORTANCIA	4
I 4 METOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS	6
I 5 BRECHA DE ENERGÍA, $E_g$	8
I 6 MECANISMOS DE SELECTIVIDAD	9
I 7 MATERIALES ÓPTICAMENTE SELECTIVOS	10
I 7 1 MATERIALES ABSORBEDORES INTRÍNSICOS	12
I 7 2 SUPERFICIES POR ATRAPAMIENTO ÓPTICO	14
I 7 3 ARREGLO SEMICONDUCTOR/REFLECTOR	15
I 7 4 ARREGLO DE INTERFERENCIA	16
I 8 ARREGLO DE LA CONFIGURACIÓN UTILIZADA EN ESTE PROYECTO	17
I 9 TECNOLOGÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SELECTIVAS	20

### CAPÍTULO II

#### PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL, POR INMERSIÓN

II 1 ANTECEDENTES	25
II 2 QUÍMICA DEL PROCESO SOL-GEL	26
II 2 1 REACCIONES EN EL PROCESO SOL-GEL	28
II 2 1 1 REACCIÓN DE HIDRÓLISIS	28
II 2 1 2 REACCIÓN DE CONDENSACIÓN	28
II 2 1 3 REACCIONES CON ALCOHOLES	29
II 3 GELACIÓN	29
II 4 POSTGELACIÓN	29
II 5 FÍSICA DEL PROCESO SOL-GEL	30
II 5 1 RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN	31
II 6 SECADO DE PELÍCULAS	34
II 7 CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA	38

## CAPÍTULO III

### MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE OXIDO DE COBALTO Y OXIDO DE TITANIO POR EL PROCESO SOL-GEL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

III 1 ANTECEDENTES	40
III 2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	40
III 2 1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS	42
III 2 2 PREPARACIÓN DE LOS SOLES PARA LA OBTENCIÓN DE OXIDO DE COBALTO	42
III 2 3 PREPARACION DE LOS SOLES PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO	43
III 2 4 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{O}_y$ Y $\text{Ti}_w\text{O}_z$ Y PARA EL CONJUNTO DE PELÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{O}_y$ RECUBIERTAS CON PELÍCULAS PROTECTORAS DE $\text{Ti}_w\text{O}_z$ POR SOL-GEL	43
III 3 TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	45
III 3 1 DETERMINACION DE ESPESORES DE LAS PELICULAS	45
III 3 2 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	45
III 3 3 TECNICAS ANALITICAS DE ORIGEN NUCLEAR (TAON)	48
III 3.3.1 RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RBS)	52
III 3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	54
III 3 5 RESUMEN DE LAS PELICULAS PREPARADAS PARA SER CARACTERIZADAS	54

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS BÁSICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS	57
IV.1.1 SUSTRATO DE VIDRIO	57
IV.1.1.1 PELÍCULAS DE OXIDO DE COBALTO	57
IV.1.1.2 PELÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO	59
IV.1.1.3 PELÍCULAS DE OXIDO DE COBALTO CON PELÍCULAS PROTECTORAS DE OXIDO DE TITANIO	62
IV 1 2 SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE	64
IV 1 2 1 PELÍCULAS DE OXIDO DE COBALTO	64
IV 1 2 2 CONJUNTO DE PELÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO Y OXIDO DE COBALTO	66
IV 2 DETERMINCIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{O}_y$ .CON Y SIN PELICULAS PROTECTORAS DE $\text{Ti}_w\text{O}_z$ POR LA TECNICA DE "RBS"	72
IV 2 1 ANÁLISIS DE PELÍCULAS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO	73
IV 2 2 ANÁLISIS DE PELÍCULAS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE	82
IV 3 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	93
IV 4 CONCLUSIONES	96
APÉNDICE: ESPECTROFOTÓMETRO	100
REFERENCIAS	102

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta una breve descripción de los temas clave de las superficies selectivas fototérmicas y sus aplicaciones en energía solar, mismas que son relevantes para el desarrollo del presente trabajo

### 1.1 TECNOLOGÍAS FOTOTÉRMICAS

Los actuales patrones de consumo energético y los usos indiscriminados de los recursos no renovables, como el carbón y los hidrocarburos, son la razón de la llamada crisis energética, que además provoca una serie de desequilibrios sociales, políticos y económicos entre la humanidad; recientemente, esta situación empieza a resultar más preocupante por las presiones ecológicas generadas con motivo de su uso masivo. Ante esta problemática resulta imperiosa la necesidad de desarrollo y búsqueda de fuentes limpias, nuevas y renovables de energía.

El caso de la energía solar ha resultado muy interesante, pues es una energía limpia, permanente y gratuita, que está presente y disponible casi en cualquier parte de la Tierra. Esta alta radiación solar puede ser aprovechada en la conversión fototérmica en múltiples aplicaciones tales como:

- a) Calentamiento de agua para fines domésticos e industriales.
- b) Secado de granos
- c) Desalación de agua.
- d) Bombeo de agua.
- e) Refrigeración y climatización, etc.

El aprovechamiento fototérmico requiere entonces de una superficie que absorba bien la radiación solar en el espectro visible y que la emita en poca cantidad en la región del cercano infrarrojo del espectro de radiación electromagnético. La superficie usada en estas aplicaciones se denomina selectiva [1]

### 1.2 SUPERFICIES SELECTIVAS

La utilización de una fuente de energía de baja intensidad, como es el caso de la radiación solar, para el calentamiento de fluidos (aire, agua) como medio de transferencia de calor, en la producción de vapor a baja presión requiere de un sistema efectivo de captación. Los dispositivos que han sido diseñados con este propósito contienen un absorbedor sobre el cual incide la radiación solar. En algunos de éstos el absorbedor se encuentra dentro de un sistema simple de concentración, a temperaturas de operación entre 100°C y 400°C. Algunos otros se colocan en sistemas sin concentración, obteniéndose temperaturas moderadas (menores de 100 °C)

Existe una gran variedad de materiales empleados como absorbedores para este tipo de colectores solares, como la pintura negro mate, que ofrece una alta absorción de la energía solar, pero que actúa también como un gran emisor de ella en la región del infrarrojo, causando pérdidas de calor por radiación en sistemas que lo contienen

Para aumentar la eficiencia en la captación de estos absorbedores se ha preferido el uso de capas selectivas de óxidos metálicos negros que posean una alta absorción de la radiación solar en el espectro visible y una mínima emisión de ésta en el infrarrojo

### 1.3 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS

Las propiedades ópticas de mayor interés en ciencia de materiales y en particular en este trabajo, son la emisividad en el infrarrojo, la absorbancia solar, la transmitancia y la reflectancia. Dichas propiedades se describen a continuación

#### 1.3.1 EMISIVIDAD

La emisividad térmica  $\epsilon$ , se define como un factor de emisión de radiación electromagnética que emite un cuerpo en el infrarrojo respecto a un cuerpo negro, y queda determinada, a lo largo de todas las longitudes de onda,  $\lambda$ , (emisividad total) o emitida en una sola longitud de onda (emisividad monocromática). Por otro lado, se debe saber si se desea calcular la energía radiante emitida por un elemento de superficie a través de todo el espacio hemisférico que lo envuelve (emisividad hemisférica) o emitida en una dirección dada (emisividad direccional o angular). La magnitud, la dirección angular y la dependencia de las propiedades con respecto a  $\lambda$  son variables sumamente sensibles a las condiciones de la superficie como: la rugosidad, las capas de óxido y la contaminación física y química.

Propiedades hemisféricas.

Por definición, la emisividad monocromática de una superficie real  $e_r$  es la relación entre su poder emisor monocromático y el de una superficie negra  $e_{b,r}$  que se encuentre a la misma temperatura. La Fig. (1.1) representa una distribución típica de la intensidad de dos de estas superficies a la misma temperatura a lo largo de varias longitudes de onda, es decir, para un rango determinado  $\lambda$ . Se debe mencionar que la curva del cuerpo negro es ideal y la del otro cuerpo es experimental. La emisividad hemisférica monocromática a una cierta longitud de onda  $\lambda_1$ , es la razón de dos ordenadas, tales como:  $\overline{OQ}$  y  $\overline{OP}$ , es decir:

$$\epsilon_{\lambda_1} = \frac{\overline{OQ}}{\overline{OP}} = \frac{e_{r,\lambda_1}}{e_{b,r,\lambda_1}} \quad (1.1)$$

La emisividad hemisférica total de la superficie está dada por la razón del área sombreada de la Fig. (1.1) al área bajo la curva correspondiente a la radiación de cuerpo negro. Como aquí hablamos de integrar  $e_{r,\lambda}$  para todo el espectro de longitudes, entonces:

$$e_r = \frac{\int_0^{\infty} e_{r,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} e_{b,r,\lambda} d\lambda} \quad (1.2)$$

Se define la emisividad hemisférica total  $\epsilon$  como el cociente de la potencia emisiva  $e_r$  de una superficie dada a la potencia emisiva  $e_{b,r}$  de un cuerpo negro a la misma temperatura, es decir:

$$\epsilon = \frac{e_{hr}}{e_{hr}} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} e_{hr,\lambda} d\lambda}{\int_0^{\infty} e_{hr,\lambda} d\lambda} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon_{\lambda} e_{hr,\lambda} d\lambda}{\sigma T^4} \quad (13)$$

donde  $\epsilon$  depende solamente de la temperatura T.

La emisividad total se encuentra por integración sobre todas las longitudes de onda de cero a infinito, según la ecuación 1.3.

La emisividad monocromática a una longitud de onda,  $\lambda$ , es  $\epsilon(\lambda) = (E_{\lambda}/E_{\lambda b})$  el cociente de la energía emitida por un cuerpo real y la resultante de un cuerpo negro a una determinada longitud de onda, es decir, el cociente A/B.

La Fig (1.1) Muestra la distribución de la emitancia a diferentes longitudes de onda entre un cuerpo negro (B) y un cuerpo real (A) y donde E corresponde a la potencia de emisión de un material

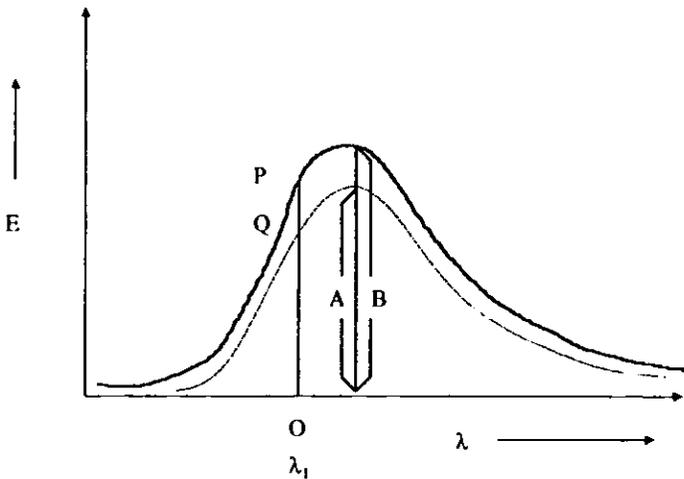


Figura (1.1) Distribución de la emisividad a diferentes longitudes de onda entre un cuerpo negro línea continua y un cuerpo real línea punteada.

### 1.3.2 TRANSMITANCIA, REFLECTANCIA Y COEFICIENTE DE ABSORCIÓN

La radiación electromagnética interactúa con un material intercambiando energía. La transmisión de radiación que permite el material,  $I_x$ , corresponde a la intensidad de radiación electromagnética incidente  $I_0$ , después de avanzar una distancia  $x$  dentro del material, y está dada por la relación:

$$I_x = I_0 \exp(-\alpha_1 x) \quad (1.4)$$

Donde  $\alpha_1$  es el coeficiente de absorción.

Considerando que el material tiene un espesor  $d$ , la razón  $\tau$  de la intensidad de la radiación electromagnética transmitida  $I_d$  y la intensidad de radiación electromagnética incidente  $I_0$ , conocida como coeficiente de transmisión. La transmitancia óptica del material o transmisión, esta dada por:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = \exp(-\alpha_1 d) \quad (1.5)$$

De la misma manera, se puede definir el coeficiente de reflexión  $\rho$ , también conocido como reflectancia óptica del material o reflexión, en función de la intensidad de radiación electromagnética reflejada  $I_R$ , esta dada por la expresión:

$$\rho = \frac{I_R}{I_0} \quad (1.6)$$

La relación entre  $\rho$  y  $\tau$  es descrita por la ley de Lambert– Bouguer, la cual para un material de espesor  $d$  será:

$$\tau = (1 - \rho) \exp(-\alpha_1 d) \quad (1.7)$$

Debe hacerse notar que  $\tau = \tau(\lambda)$ ,  $\rho = \rho(\lambda)$  y  $\alpha_1 = \alpha_1(\lambda)$ . La variación de  $\tau$  y  $\rho$  respecto a  $\lambda$ , es conocida como espectro de transmitancia óptica y de reflectancia óptica respectivamente.

### 1.3.3 ABSORTANCIA

La absortancia monocromática  $\alpha_\lambda$  es una fracción de la radiación incidente a la longitud de onda  $\lambda$  que es absorbida. Esto se muestra en la Fig. (1.2), donde el espectro de energía incidente,  $I_{\lambda_0}$ , se muestra como una función arbitraria de  $\lambda$ . El símbolo  $\alpha_\lambda$  es la absortancia monocromática a una  $\lambda$  determinada, esto es el cociente de  $C/D$ , o  $\alpha_\lambda = I_{\lambda_0} / I_{\lambda_1}$ . La absortancia total para esta superficie para el espectro incidente indicado se encuentra por integración sobre todas las longitudes de onda desde cero hasta infinito según:

$$\alpha = \frac{\int_0^{\lambda} \alpha_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda}{\int_0^{\lambda} I_{\lambda} d\lambda} \quad (18)$$

En contraste a la emisividad que se especifica por la naturaleza de la superficie y su temperatura, la absorptancia depende en un factor externo, la distribución espectral de la radiación incidente

Una especificación de  $\alpha$  no tiene sentido, a menos que se especifique la radiación incidente. Para aplicaciones típicas de energía solar, el espectro solar terrestre [1] da una base para el cálculo de  $\alpha$ , lo que significa que al hablar de este término estamos refiriéndonos al valor de absorptancia para el espectro solar terrestre

En la Fig (12) se muestran los espectros de energía incidente y absorbida en un material en función de la longitud de onda

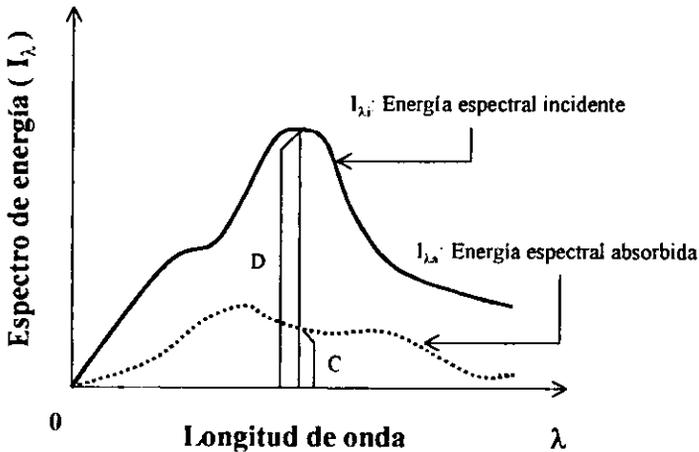


Figura (L2) Esquema de energía monocromática incidente y absorbida.

Si se considera que no existe una dependencia direccional de  $\epsilon$  y  $\alpha$ . La Fig (11), muestra la emisión monocromática como una función de la longitud de onda para un cuerpo negro y una superficie real, ambas a la misma temperatura de la superficie

Realizando un balance total de los parámetros ópticos anteriormente mencionados se establece para materiales transparentes la siguiente relación

$$\rho + \alpha + \tau = 1 \quad (19)$$

En donde, se satisface que:  $\alpha = 0$  y  $\rho \approx 0$

Es obvio que la ecuación (1.9) es sólo una forma de balance de energía, que incluye todas las formas de dispersión posibles de la energía radiante que llega a un punto. Para cuerpos opacos, la ecuación (1.9) se simplifica a:

$$\alpha + \rho = 1 \quad (1.10)$$

#### 1.4 METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DELGADAS

De la expresión (1.10) se observa que la absorptancia se expresa como la diferencia de la unidad menos la reflectividad espectral. Por lo cual absorptancia solar  $\alpha$ , puede ser calculada dividiendo el espectro de reflectancia en intervalos iguales  $\Delta f_j = f(\lambda_{j+1}) - f(\lambda_j)$  para longitudes de onda entre  $\lambda_j$  y  $\lambda_{j+1}$  es evidente que para  $n$  intervalos iguales  $\Delta f_j = 1/n$ . La radiación incidente se divide en  $n$  incrementos, y las contribuciones de estos incrementos se suman para obtener  $\alpha$  para esa radiación incidente.

Para un incremento en la radiación incidente  $\Delta f_j$ , la contribución para  $\alpha$  es  $\alpha_j \Delta f_j$ ; sumando, tenemos

$$\alpha = \sum_{j=1}^n \alpha_j \Delta f_j = \sum_{j=1}^n (1 - \rho_{\lambda_j}) \Delta f_j = 1 - \sum_{j=1}^n \rho_{\lambda_j} \Delta f_j \quad (1.11)$$

y si los incrementos son iguales, la absorptancia se calcula, como:

$$\alpha = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \alpha_{\lambda_j} = 1 - \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n \rho_{\lambda_j} \quad (1.12)$$

donde  $\alpha_{\lambda_j}$  y  $\rho_{\lambda_j}$  es el promedio de  $\alpha$  y  $\rho$  respectivamente para  $\lambda_j$  y  $\lambda_{j+1}$ .

El método anteriormente descrito se conoce con el nombre de Duffie y Beckmann, [1] y se aplica a materiales opacos en donde partiendo de la ecuación 1.12 y de los datos disponibles en la Tabla I.1 es posible determinar el valor de la absorptancia total,  $\alpha$  dividiendo el espectro de reflectancia,  $\rho$  en intervalos iguales de longitud de onda,  $\lambda$  y considerando el punto medio de dichos intervalos.

Una vez seleccionados los valores de la longitud de onda  $\lambda$ , para cada intervalo a partir de la tabla I.1 se identifica el valor del porcentaje de la reflectancia  $\rho_{\lambda_j}$ , respecto a cada longitud de onda  $\lambda$ , de 0.364 hasta 2.118  $\mu\text{m}$  y posteriormente se realiza un promedio de todos los valores  $n$ , del porcentaje de reflectancia,  $\rho_{\lambda_j}$ , obteniendo finalmente el valor de las absorptancia total  $\alpha$ .

Desde el punto de vista de aplicaciones en la superficie terrestre para aplicaciones solares, solo nos interesa longitudes de onda de radiación entre 0.29 y 2.5  $\mu\text{m}$ .

Duffie y Beckmann obtienen la distribución espectral de radiación solar óptima para una superficie colectora que se muestra en la tabla I.1

**Tabla 1.1**

Distribución espectral de radiación terrestre a una masa de aire 2 (corresponde a la porción del espesor óptico de la atmósfera que atraviesa el flujo de radiación solar, a un ángulo con respecto al zenit de 60°) y una visibilidad de 25 Km, en 20 incrementos iguales de energía.

Numero de banda de energía	Intervalo de longitud de onda (μm)	Punto medio del intervalo de longitudes de onda (μm)
1	0 300-0 434	0 402
2	0 435-0 479	0 458
3	0 480-0 517	0 498
4	0 518-0 557	0 537
5	0 558-0 595	0 576
6	0 596-0 663	0 614
7	0 664-0 670	0 652
8	0 671-0 710	0 690
9	0 711-0 752	0 730
10	0 753-0 799	0 775
11	0 800-0 845	0 820
12	0 846-0 894	0 869
13	0 895-0 975	0 923
14	0 976-1 035	1 003
15	1 036-1 101	1 064
16	1 102-1 212	1 170
17	1 213-1 310	1 258
18	1 311-1 603	1 532
19	1 604-2 049	1 689
20	2 050-5 000	2 292

En el cálculo de la emisividad  $\epsilon$ , tal como se muestra en la Fig (11) para un segmento  $j$  del espectro de cuerpo negro a la temperatura de la superficie  $T$ , hay una emisividad monocromática  $\epsilon_{\lambda_j}$  que es el cociente del área sombreada a la de sin sombread. El cociente  $Q/P$  a una longitud de onda apropiada en el segmento (frecuentemente la energía del punto medio) se toma como característica del segmento.

El incremento de energía  $\Delta f_j$  en el espectro del cuerpo negro puede determinarse de las fracciones de energía radiante del cuerpo negro, como la diferencia en  $f_{0-\lambda T}$  a la longitud de onda que define el segmento. La contribución del  $j$ -ésimo incremento para  $\epsilon$  es  $\epsilon_{\lambda_j} \Delta f_j$ . Por lo tanto la emisividad para toda la región es:

$$\epsilon = \sum_{j=1}^n \epsilon_j \Delta f_j \quad (113)$$

en el caso de equilibrio térmico se satisface, [1]

$$\epsilon = \alpha \quad (114)$$

En este proyecto no se evaluó la emisividad del material con esta última fórmula, porque no se determinó el espectro de reflectancia de las muestras para grandes longitudes de onda, por lo que se utilizó en su defecto un emisómetro Devices and Services Co Mod AE. El funcionamiento del emisómetro se describe en el capítulo III

## 1.5 BRECHA DE ENERGÍA, $E_g$

La absorción óptica de un material dependen de la naturaleza de la interacción de este material con una onda incidente de radiación electromagnética de frecuencia  $\nu$ . Tales propiedades incluyen una gran cantidad de fenómenos, dentro de los que destacan los fenómenos de absorción de radiación electromagnética.

Los procesos de absorción de radiación electromagnética en materiales sólidos pueden clasificarse en:

a) Absorción intrínseca que ocurre cuando la energía de la radiación electromagnética incidente  $h\nu$ , satisface la condición:  $h\nu \geq E_g$ , donde  $h$  es la constante de Planck y  $E_g$  es la brecha de energía. Si la transición involucra solamente la absorción de fotones, la transición es directa, mientras que si la transición involucra no solo a un fotón sino a un fonón (asociado a la cuantización de las vibraciones térmicas de la red), la transición es indirecta. El coeficiente de absorción dependerá del tipo de transición.

b) Absorción excitónica. Cuando un material absorbe la luz es posible una excitación tal del electrón en la banda de valencia, que esté no transite a la banda de conducción, y forma el par electrón-hueco "ligado", conocido con el nombre de excitón, en donde la energía requerida para producir los excitones, es menor a la requerida para la producción de pares electrón-hueco libres, está excitación puede ser incluso suministrada por procesos térmicos.

c) Absorción extrínseca es la absorción de la luz que da lugar a la ionización o la excitación de los centros de impureza en el material. Si en la red cristalina del material existe impureza donadora o aceptora, al iluminar al material con luz se observará una banda o franja de absorción. Este tipo de absorción es resultado de las imperfecciones de un cristal que crean estados electrónicos o niveles energéticos localizados en el interior de la brecha de energía,  $E_p$ , por lo que las energías requeridas para provocar estas transiciones son menores que  $E_g$ , y es posible la excitación de electrones desde niveles ocupados (ubicados dentro de la brecha de energía) a la banda de conducción, o bien, electrones de la banda de valencia a niveles desocupados (ubicados dentro de la brecha de energía).

d) Absorción de fotones por parte de los portadores libres, la cual causa transiciones de energía dentro de la misma banda a niveles de energía más altos.

El coeficiente de absorción óptico para una transición directa permitida esta dada por la relación, [2]:

$$\alpha_1 = A (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (15)$$

Donde  $A$  es una constante. De esta manera, una gráfica de  $\alpha_1^2$  vs  $h\nu$  será una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas dará de manera directa el valor  $E_g$ . En el caso de transiciones indirectas la gráfica  $\alpha_1^2$  vs  $h\nu$  dará dos segmentos de línea recta, los cuales extrapolados al eje de abscisas interceptarán en los valores  $h\nu_1$  y  $h\nu_2$ , correspondiendo el

primero a la absorción del fonón, mientras que el segundo corresponde a la emisión de otro fonón

## 1.6 MECANISMOS DE SELECTIVIDAD

Para el caso de películas fototérmicas se requiere que la superficie absorba un alto porcentaje de energía solar y emita en un bajo porcentaje de energía radiante característica de su temperatura. Un parámetro que determina la capacidad de absorción de las películas fototérmicas en relación a su emisividad se denomina: Selectividad  $S$ , y se define:  $S = \alpha/\epsilon$ , en donde  $\alpha$  es la absorptancia solar y  $\epsilon$  es la emisividad en el infrarrojo. Para ello se necesita una superficie con alta absorción en la banda de emisión solar y baja emisividad en el intervalo de emisión de un cuerpo negro (o sea una relación  $\alpha/\epsilon > 1$ ). En la Fig. (1.3) se muestra el concepto idealizado de una superficie selectiva. A dicha superficie se le llama "gris" debido a que se considera de ese color en el espectro solar (para longitudes de onda menores de  $3\mu\text{m}$ ) y también "gris", pero con diferentes propiedades en el espectro infrarrojo (longitudes de onda mayores a  $3\mu\text{m}$ ). En esta superficie ideal la reflectancia monocromática  $\rho_\lambda$  es muy baja para  $\lambda$  inferior a un valor crítico  $\lambda_c$  y muy alta a partir de este valor. Por tanto, la absorptancia para energía solar será aproximadamente  $\alpha_\lambda = 1 - \rho_\lambda$ , para  $\lambda < 3\mu\text{m}$ . El valor de la emisividad dependerá de la temperatura de la superficie,  $\epsilon = \epsilon(T)$ , esto es, qué cantidad de la radiación se emite a longitudes de onda mayores que  $\lambda_c$  y cuánta a longitudes menores. La superficie captadora ideal de la radiación solar sería aquella que absorbiera toda la energía correspondiente al espectro solar, es decir para  $\lambda < 3\mu\text{m}$  y no emitiera en el infrarrojo lejano  $\lambda > 3\mu\text{m}$ .

La ganancia de radiación pueden llegar hasta un 15% mediante el uso de superficies selectivas

Para fines tecnológicos de superficies selectivas se requiere desarrollar materiales para la conversión térmica en colectores solares, en donde haya especial interés en el estudio de sus propiedades ópticas para el diseño y construcción de dichos materiales selectivos. Las propiedades ópticas que se deben considerar son [3]

- 1) Alta absorptancia de la radiación solar combinada con una baja emisividad de radiación térmica, con esta finalidad se usan superficies espectralmente selectivas.
- 2) Se puede combinar una alta transmitancia de radiación solar con baja emisividad de radiación térmica, y se puede combinar una alta transmitancia de luz visible con una alta reflectancia de radiación solar infrarroja
- 3) Los materiales con una alta dependencia angular de las propiedades radiativas se pueden usar de diferentes maneras para una eficiente captación de energía
- 4) Se pueden usar acoplamientos de capas en recubrimientos múltiples con la finalidad de observar si hay cambios en las propiedades ópticas de las películas, cuando se les aplica tratamiento térmico.

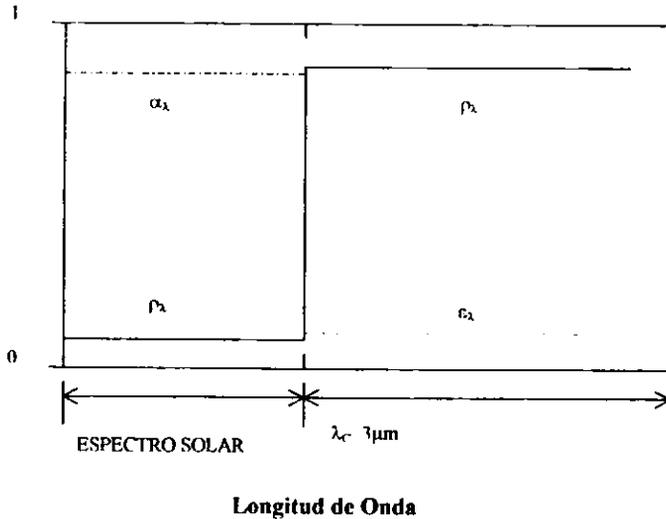


Figura (1.3) Gráfica del perfil de absorptancia y reflectancia de una superficie selectiva ideal.

### 1.7 MATERIALES ÓPTICAMENTE SELECTIVOS

Como se ha mencionado anteriormente, existen materiales cuyas propiedades ópticas varían dentro del espectro electromagnético, principalmente en las regiones del visible y cercano infrarrojo como se muestra en la figura 1.3, entonces estos materiales son adecuados para aplicaciones en la conversión fototérmica de la energía solar.

Dichos materiales se clasifican en dos grupos [3]:

#### a) Superficies selectivas absorbedoras

Las superficies selectivas absorbedoras son aquellas que reflejan "poco" en la región del visible (0.3 - 0.8 μm). Un ejemplo de este comportamiento se encuentra en la Fig. (1.4), en donde se muestra la distribución de energía para un cuerpo negro a diferentes temperaturas, también se incluye la distribución de la radiación solar a una masa de aire 1 (AM 1), dicha masa de aire 1 se define como La proporción del espesor óptico de la atmósfera por el cual atraviesa el flujo de radiación solar cuando el sol se encuentra en el zenit.

Hay una variedad de mecanismos para obtener este comportamiento; a continuación se mencionan algunos

i) Materiales intrínsecamente selectivos, ii) Superficies de atrapamiento óptico y iii) Arreglos semiconductor / reflector

En cada uno de estos mecanismos se tiene la característica de poseer alta absorptancia solar (baja reflectancia) y emitancia baja (alta reflectancia en infrarrojo)

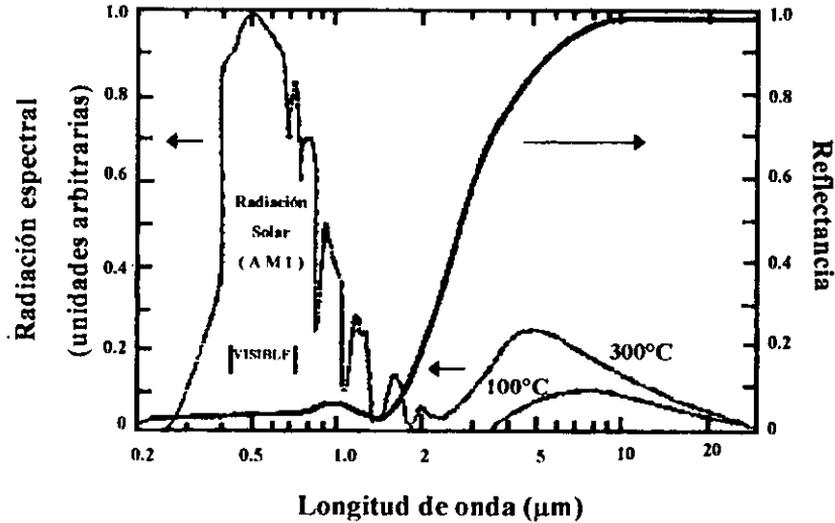


Figura (1.4) Relación entre las características de una superficie selectiva en términos de la reflectividad y la radiación solar (AM1); el espectro de cuerpo negro a 100°C y 300°C.

b) Superficies selectivamente transmisoras

Las superficies selectivamente transmisoras consisten en superficies transparentes a la radiación solar en la región de 1.5 a 3 μm y la función de estas superficies es dejar pasar la radiación solar del visible y no así en el infrarrojo. A este tipo de materiales se les conoce como espejos calientes y su uso se ha extendido a las cubiertas en calentadores solares o como electrodos en celdas solares; además pueden actuar en heterouniones de celdas fotovoltaicas que se pueden dividir en dos clases, de acuerdo a su diseño, I) Semiconductores dopados de capa sencilla y II) Semiconductores de capa de interferencia metal-dieléctrico.

El espectro de algunos de estos materiales se muestra en la Fig. (1.5)

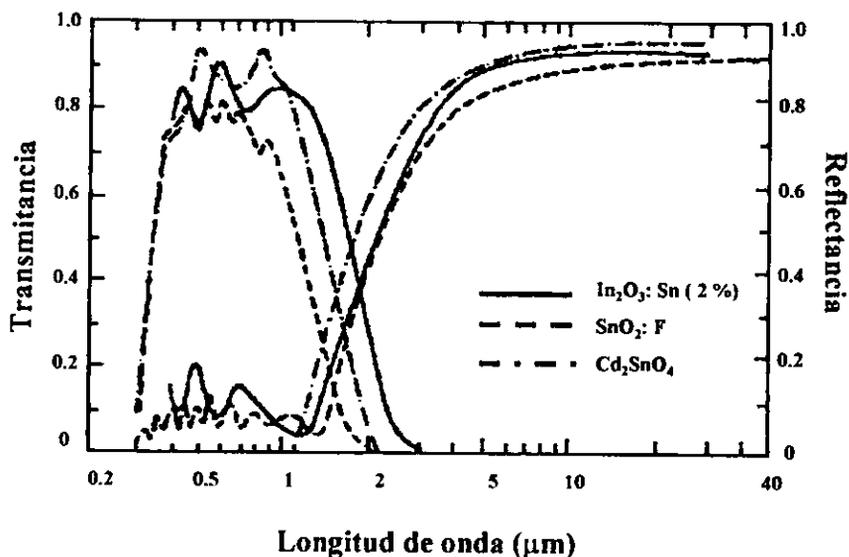


Figura (I.5) Reflectancia y transmitancia espectral normal para un espejo caliente de  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  y  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ , sobre sustratos de vidrio. Las propiedades de estas capas son:  $\text{SnO}_2:\text{F}$  ( $\tau_r=0.75$ ,  $\varepsilon = 0.15$ );  $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  ( $\tau_r=0.9$ ,  $\varepsilon = 0.15$ );  $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$  ( $\tau_r=0.86$ ,  $\varepsilon = 0.12$ ).

## 1.7.1 MATERIALES ABSORBEDORES INTRÍNSICOS

Pocos materiales poseen una selectividad espectral intrínseca; algunos ejemplos [4] son el  $\text{Cu}_2\text{S}$  y el  $\text{HfC}$ . Metales como el tungsteno también presentan dicho comportamiento, curvas de reflectancia contra longitud de onda para estos materiales se muestran en la Fig. (I.6). En general, los metales presentan un cambio en la reflectividad a una cierta longitud de onda, en el espectro solar, Fig. (I.7), similar al cambio que sufre una superficie selectiva cerca del infrarrojo. Si creamos centros de dispersión en las estructuras del material, como por ejemplo si en el  $\text{Mo}$  introducimos  $\text{MoO}$ , podemos cambiar la reflectividad a nuestro antojo. Desafortunadamente dicho ajuste es dentro de la estructura atómica, lo cual no es simple de realizar.

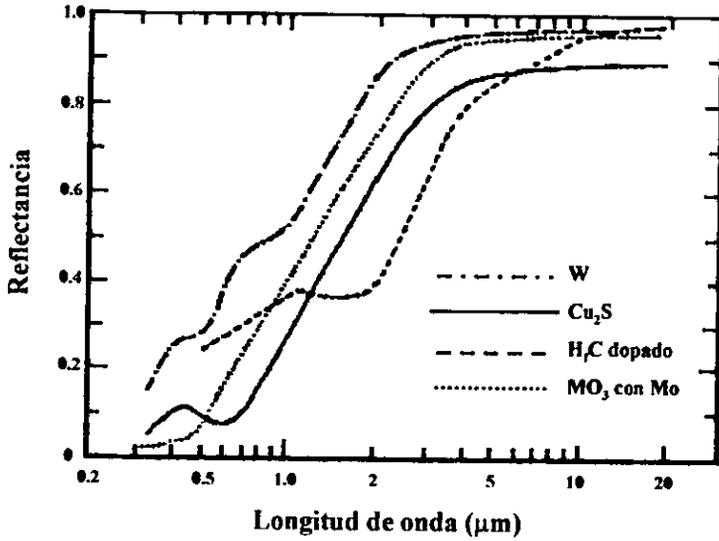


Figura (1.6) Reflectancia espectral para algunos materiales intrínsecos como el carburo de Hafnio, tungsteno metálico, MoO<sub>3</sub> dopado y el semiconductor Cu<sub>2</sub>S.

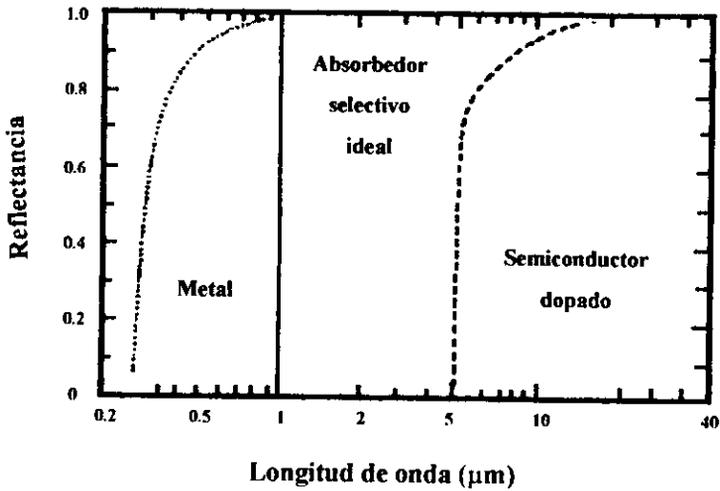


Figura (1.7) Reflectancia de un absorbedor selectivo ideal comparado con un metal idealizado y un semiconductor altamente dopado.

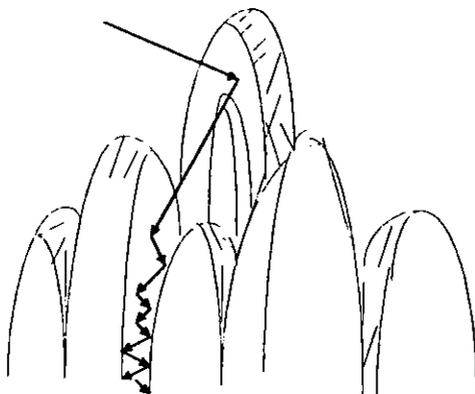
## 1.7.2 SUPERFICIES POR ATRAPAMIENTO ÓPTICO

Es posible construir superficies en las cuales se tenga una rugosidad tal, que aumente la absorción en una región de longitud de onda y disminuya en otra [5]. Los materiales que han crecido en forma dendrítica, cristales rugosos o superficies rugosas muestran este comportamiento de "atrapamiento óptico a la radiación". Esta estructura dendrítica tiene estructura cónica, en la cual la radiación solar incide, absorbiéndose y reflejándose. La suma de estas absorciones es muy alta respecto a la radiación que incide.

En la región del infrarrojo las longitudes de onda son mayores que las distancias del espaciado dendrítico, con lo que la superficie se aproxima a ser lisa y no rugosa, actuando en este caso como un radiador de poca energía.

Algunos materiales como Ni, Al, W, Mo, Ni, Cu, Fe, Co, Mn, SbCo, Mn, Sb, y acero inoxidable elaborados con cristales en forma de dendritas son ejemplos de este tipo de mecanismo Fig. (1.8).

Radiación Solar



**Figura (1.8) Representación esquemática de una superficie selectiva dendrítica. La radiación incidente puede ocasionar múltiples reflexiones antes de absorberse.**

### 1.7.3 ARREGLO SEMICONDUCTOR/REFLECTOR

Un semiconductor posee una alta absorción en la región del visible y son transparentes más allá de su intervalo de absorción en el infrarrojo. Los metales poseen una alta reflectividad en el espectro de infrarrojo, es decir, son pobres emisores en dicha región [6, 7]. En el caso de PbS+Al, CuO+Al, Cu<sub>2</sub>O+Cu, CoO<sub>x</sub>: FeNi al realizar un arreglo de un metal con un semiconductor se produce el efecto de selectividad deseado. Mostrándose las características ópticas en la Fig. (1.9) y el arreglo que presenta este tipo de configuraciones en la Fig. (1.10). Algunos materiales que operan bajo este tipo de mecanismo se pueden utilizar para colectores del tipo de tubo evacuado.

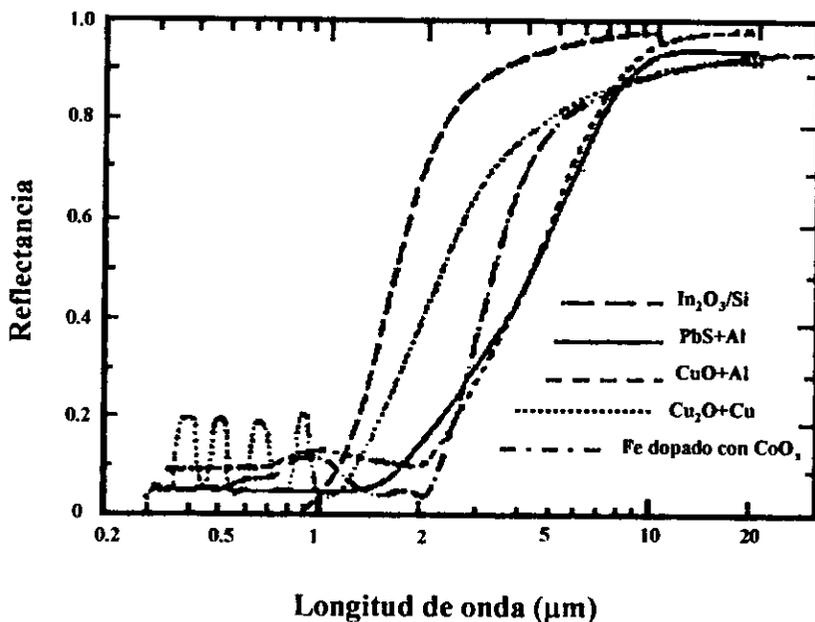


Figura (1.9) Reflectancia espectral para diferentes absorbentes.

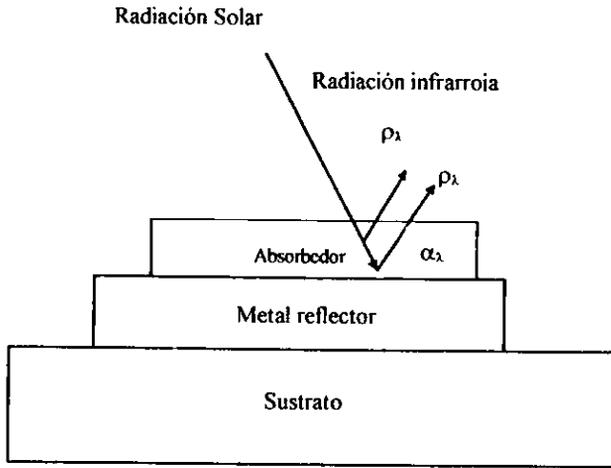


Figura (I.10) Sección transversal para un arreglo de semiconductor metal.

#### 1.7.4 ARREGLO DE INTERFERENCIA

Una combinación compleja entre multicapas de dieléctrico y metal que actúan como filtro óptico selectivo, se muestra en la Fig. (I.11), [8]. El efecto de estas configuraciones es el resultado neto de múltiples reflexiones a través de las capas dieléctricas que se encuentran entre dos metales, siendo el metal que cubre esta porción semitransparente. Se debe tener especial cuidado en los espesores de las capas y las variaciones de las constantes ópticas respecto a la longitud de onda, para obtener la absorción en una longitud de onda particular. Un arreglo esquemático de estas configuraciones se muestra en la Fig. (I.11).

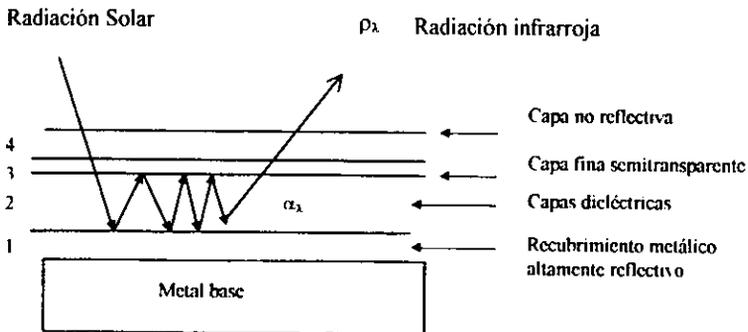


Figura (I.11) Arreglo esquemático de una configuración del tipo de interferencia.

## 1.8 ARREGLO DE LA CONFIGURACIÓN UTILIZADA EN ESTE PROYECTO

En el presente trabajo se prepararon películas selectivas de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , y protectoras semitransparentes de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , y además el conjunto de capas protectoras semitransparentes de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , sobre capas selectivas de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , depositadas sobre sustrato de vidrio y acero inoxidable, utilizando la metodología sol-gel por inmersión.

En la fig. (I.12) se observa el arreglo utilizado para: a) simplemente capas selectivas de óxido de cobalto sobre vidrio, b) simplemente capas protectoras semitransparentes de óxido de titanio sobre vidrio y c) conjunto de capas selectivas de óxido de cobalto recubiertas con capas protectoras semitransparentes de óxido de titanio sobre vidrio.

En la fig. (I.13) se observa el arreglo utilizado para: a) simplemente capas selectivas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable, este arreglo corresponde al tipo de atrapamiento óptico y b) capas selectivas de óxido de cobalto recubiertas con capas protectoras semitransparentes de óxido de titanio sobre acero inoxidable, este arreglo corresponde al tipo de interferencia.

En el caso de las películas depositadas en vidrio solamente nos interesa determinar sus propiedades ópticas básicas: espesor, índice de refracción y coeficiente de absorción. En el caso de las películas depositadas en acero inoxidable nos interesa investigar su comportamiento estructural y óptico (absortancia solar y emisividad térmica) en función del tiempo de tratamiento térmico de 0, 20 y 70 h a  $400^\circ\text{C}$  para su posible aplicación en tecnologías fototérmicas.

a) SUSTRATOS DE VIDRIO

Con la finalidad de determinar las propiedades ópticas de las películas delgadas de óxido de cobalto, óxido de titanio y el conjunto de ambas, se depositaron dichas películas en vidrio. Las configuraciones se muestran en la figura (1.12) por el tipo de arreglo los elementos de balance están dados por  $\alpha + \rho + \tau = 1$

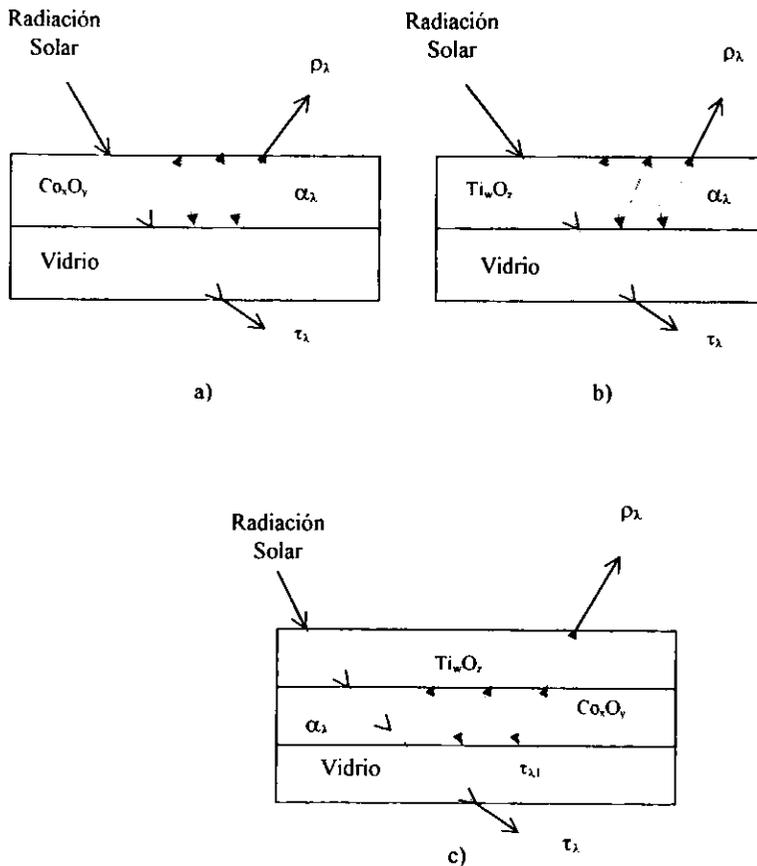
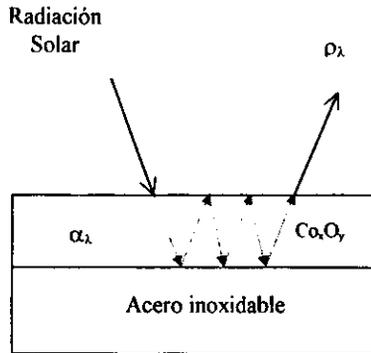


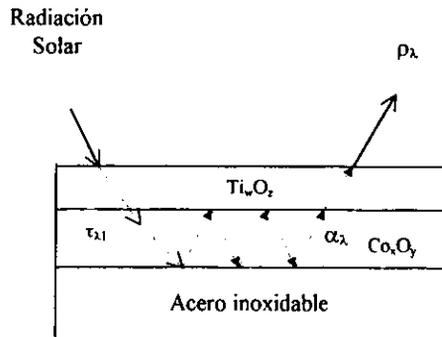
Figura (1.12) Arreglo esquemático de la configuración de las películas delgadas sobre sustrato de vidrio. a) capa selectiva de óxido de cobalto, b) capa protectora semitransparente de óxido de titanio y c) capa selectiva de óxido de cobalto recubierta con capa protectora semi-transparente de óxido de titanio.

## b) SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE

Dado que entre los objetivos del presente trabajo se encuentra investigar el comportamiento óptico y estructural de las películas selectivas de óxido de cobalto y películas de óxido de cobalto recubiertas con películas protectoras semitransparentes de óxido de titanio para aplicaciones solares; se realizaron depósitos de película en sustratos de acero inoxidable. Esta configuración se muestra en la figura (I.13) en este caso se establece la condición de balance  $\alpha + \rho = 1$



a)



b)

Figura (I.13) Arreglo esquemático de la configuración de las películas delgadas sobre sustrato de acero inoxidable a) capa selectiva de óxido de cobalto y b) capa selectiva de óxido de cobalto recubierta con capa protectora semi-transparente de óxido de titanio.

## 1.9 TECNOLOGÍAS PARA LA OBTENCIÓN DE SUPERFICIES SELECTIVAS

En México diversas instituciones han desarrollado trabajos en el área de superficies selectivas, [9, 10, 11 y 12], se exponen a continuación algunos estudios previos que están enfocados al desarrollo de materiales selectivos para la conversión fototérmica a elevada temperatura como los estudiados en este trabajo

Existe una gran variedad de métodos para la obtención de películas delgadas selectivas; cada uno de ellos tiene su costo y las películas obtenidas presentan propiedades ópticas y mecánicas diversas. Entre los métodos más utilizados se mencionan los siguientes:

a) Depósito por vapor físico; Las películas delgadas depositadas al vacío parecen una gran promesa, aunque el elevado costo de su proceso ha frenado su desarrollo. Un ejemplo de este tipo de depósito es la obtención de la película selectiva  $PbS$ . La aplicación de esta técnica es más común en procesos fotovoltaicos que para fototérmicos. Para la evaporación del material se requiere una temperatura suficientemente alta para obtener la presión de vapor deseada, en donde, los átomos de vapor atraviesan el medio y se condensan sobre la superficie del sustrato hasta formar la película delgada, [13, 14, 15].

b) Depósito por vapor químico; Este método ha encontrado extensa aplicación en la preparación de semiconductores, más que de superficies selectivas. Entre las superficies selectivas obtenidas por este método se tiene al  $FeSn$  que usan como fuente al  $SnCl_2$  entre 450 y 700 °C y al  $N_2$  usando como fuente al  $N_2(CO)_4$ . Este proceso involucra la exposición del sustrato a uno o varios componentes vaporizantes que reaccionan químicamente en su superficie. La reacción química puede ser activada por calentamiento, luz o rayos X y plasma. En general no es necesario alto vacío, [16, 17, 18].

c) Rocío pirolítico; Involucra una solución acuosa en spray que contiene sales solubles en estado líquido-vapor, de manera que se cristaliza el producto sobre el sustrato y los componentes solventes se escapan en vapor; esta técnica es sencilla, no requiere vacío y es de bajo costo, [19].

d) Electrodepósito; Método de obtención que presenta un mayor control sobre las propiedades ópticas de los recubrimientos y bajo costo de elaboración. Para efectuar el depósito se requiere de una solución que contenga el ion o iones requeridos para la formación del depósito, que permite el paso de la corriente eléctrica y dos placas metálicas a través de las cuales circula corriente directa. Se puede asegurar que en la actualidad esta técnica es la más utilizada, para la producción de superficies selectivas en la conversión fototérmica. Tan sólo en el caso de la superficie de cromo negro obtenida por esta técnica, para 1979 se encontraban instalados 232 260 m<sup>2</sup> de superficie de captación, en tanto para 1980, la cifra aumentó a 420 000 m<sup>2</sup> en procesos donde la máxima temperatura de operación fue de 250°C. [20, 21].

e) Sol-gel; Esta técnica es de las más sencillas y baratas. La técnica hace posible el depósito por inmersión de películas delgadas de óxidos sobre diversos sustratos, al sumergirlos en soluciones adecuadas llamadas sol, que contengan los precursores adecuados de los óxidos deseados. Cuando el sustrato se saca del sol a baja velocidad, ocurren diferentes fenómenos que influyen en la calidad de las películas delgadas (reacciones por condensación, drenaje por gravedad, evaporación del solvente). En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, por reacciones químicas de hidrólisis y condensación hasta la formación del gel, [22]

El recubrimiento por sol-gel, como lo presenta Mackenzie, [23], presenta ciertas ventajas con respecto a los métodos tradicionales para preparar materiales como por ejemplo la formación de esferas, de fibras ópticas, elaboración de cerámicas, catalizadores, etc. Diversas técnicas (espectroscopia infrarroja, ultravioleta-visible, análisis de tipo nuclear, análisis térmico diferencial y gravimétrico, difracción de rayos X, microscopia electrónica, etc.), se emplean para su estudio, las cuales nos permiten establecer las siguientes ventajas del método sol-gel

- a) Se puede hacer el depósito de películas delgadas en grandes superficies.
- b) Los materiales obtenidos presentan gran homogeneidad y pureza de hasta el 99 %.
- c) Se puede dopar el material con una gran cantidad de diferentes materiales tanto orgánicos como inorgánicos.
- d) Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución.
- e) La velocidad de la reacción y las propiedades del sólido final pueden ser controladas desde la primera etapa del proceso.
- f) La estructura de los geles obtenidos, puede ser controlada, desde la reacción de hidrólisis mediante la adición de catalizadores ácidos y/o básicos

El método sol-gel, también, presenta ciertas desventajas, por ejemplo:

- I) Hay un límite en el espesor de las películas.
- II) Alto costo de las materias primas.
- III) Alta contracción de los materiales de partida durante el proceso.
- IV) Poros residuales muy finos.
- V) Carbón residual.
- VI) Se recubren ambas caras del sustrato.

En el presente trabajo se utilizó este proceso en la preparación de las películas delgadas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_x\text{O}_y$ , la discusión detallada del proceso sol-gel se hace en el capítulo II.

Una de las mejores superficies selectivas con que se cuenta en la actualidad es el cromo negro, que se aplica a sustratos de cobre, hierro, aluminio, acero inoxidable, etc. Por lo tanto se comprende que dicha superficie tiene aplicación para un gran rango de temperaturas de trabajo, para bajas, medianas, y en circunstancias especiales altas temperaturas, [11]

El cromo negro se desarrolló para fines de aplicación a mediana temperatura, cabe puntualizar que dicha superficie es de amplio uso en el extranjero, dadas sus excelentes

propiedades ópticas reportando una absorptancia total  $\alpha = 0.95 \pm 0.01$  y una emisividad térmica  $\epsilon = 0.15 \pm 0.01$  además de un bajo costo, [9] En México sin embargo se usa muy poco para aplicaciones en calentadores solares de agua y aire para fines domésticos, utilizándose otros materiales menos eficientes, e incluso, simples pinturas comerciales. Es muy importante recordar, que al recurrir a la utilización de pinturas comerciales de color negro mate, puede bajar la eficiencia global del sistema solar hasta un 10%, lo cual tarde o temprano demeritará la calidad del producto Existen diversas aplicaciones fototérmicas para películas selectivas, aplicando temperaturas de trabajo menores a 150°C, entre las que destacan los calentadores solares de agua y aire para utilización doméstica y de secado de granos y otros productos agropecuarios, así como los destiladores solares pasivos para la desalación del agua

El caso de superficie selectiva de CuO que tiene una coloración negro mate, que se puede mejorar limpiándola con una estopa impregnada de aceite. La selectividad  $S = \alpha/\epsilon$  es de 3.2, con una absorptancia total  $\alpha = 0.90 \pm 0.01$  y una emisividad térmica  $\epsilon = 0.25 \pm 0.01$ , ésta última estimada a 100 °C Sin embargo, a temperaturas mayores de 150°C, el recubrimiento de CuO, se desprende del sustrato. Es decir, cuando la temperatura de la superficie captadora de la radiación solar excede los 150°C ya no es posible usar el cobre negro Por lo cual en el Instituto de Ingeniería de la UNAM, [10] se decidió investigar las propiedades selectivas del cromo negro para la generación de energía eléctrica usando la energía solar y la temperatura nominal de operación se fijó en 200°C obteniendo la superficie selectiva de cromo negro que se logra mediante la técnica de electrodeposición, reportando un valor para la absorptancia total  $\alpha = 0.95 \pm 0.012$  y una emisividad térmica  $\epsilon = 0.11 \pm 0.02$ . Para una temperatura de 80°C. Los depósitos son firmes y duros. La superficie es estable hasta 250°C. Recientemente también se ha desarrollado un nuevo método para la obtención de la superficie de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , mediante electrodeposición, en el cual el agente catalizador es el compuesto oxidante de nitrato de cobalto. [24]. Los valores de las mejores propiedades ópticas logradas para este material son: absorptancia total: 0.92-0.94 y emisividad térmica: 0.20-0.22, que no se modifican apreciablemente al someter diversas muestras a pruebas de estabilidad térmica, con temperaturas de 250°C a 300°C por periodos de 50 h.

Actualmente en México se están intensificando los trabajos en concentración solar, en los que fácilmente se pueden alcanzar temperaturas iguales o mayores a 300°C. Lo anterior se debe al interés por parte de las diversas instancias para desarrollar la generación de potencia y en general otras aplicaciones fototérmicas para el sector rural, doméstico e incluso industrial. En tales aplicaciones es imprescindible contar con materiales selectivos, que permitan alcanzar y soportar las máximas temperaturas posibles, que contribuyan a maximizar las eficiencias de las máquinas térmicas involucradas. En este trabajo se desarrollaron, dos superficies que funcionan a alta temperatura, una de ellas selectiva óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), y otra protectora óxido de titanio ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), en donde se utilizan sustratos de vidrio y acero inoxidable, variando el número de inmersiones y el tiempo de tratamiento térmico.

Para el recubrimiento protector de superficies selectivas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , se utilizó el  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , debido a sus propiedades anticorrosivas y sus excelentes propiedades ópticas dado su alto índice de refracción y transmisión óptica. En el caso del óxido de titanio se conoce un número considerable de materiales llamados "titanios", algunos de los cuales tienen importancia técnica. El dióxido de titanio  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , existe en tres formas polimórficas a presión atmosférica que son:

- a) - Anatasa (tetragonal)
- b) - Brookita (ortorrómbica).
- c) - Rutilo (tetragonal)

En cada una de ellas, el  $Ti^{4+}$  está rodeado por un octaedro irregular de iones oxido, pero el número de aristas compartidas por el octaedro aumenta desde dos (de los 12) en el rutilo, a tres en la brookita y cuatro en la anatasa. La forma del rutilo del  $Ti_2O_3$  es la más estable, y tanto la anatasa como la brookita se transforman a rutilo por medio de tratamientos térmicos. Las transformaciones de fase que involucran varias modificaciones de  $Ti_2O_3$  han sido extensamente estudiadas en la literatura [25, 26, 27]. Cabe mencionar que en este caso la forma polimórfica del titanio es anatasa.

En este proyecto se prepararon las soluciones de los precursores de oxido de cobalto ( $Co_xO_y$ ) y oxido de titanio ( $Ti_wO_z$ ), el proceso de preparación se presenta en detalle en el capítulo III

En la tabla (I.2) se muestran algunos valores reportados de absorptancia total  $\alpha$ , emisividad térmica  $\epsilon$ , y selectividad  $S$ , para algunos materiales. La  $\epsilon$ , se reporta para diferentes temperaturas, [1, 28, 29].

**Tabla 1.2**

Se muestran algunos resultados de la absorbancia total,  $\alpha$  y emisividad,  $\epsilon$  para diferentes materiales.

Material	Absorbancia, $\alpha$	Emisividad ( $\epsilon$ ) / Temperatura °C	Selectividad: $S=\alpha/\epsilon$
$C_uO_2$ (Rocióy pirolítico)	0.93	0.11/80	8.45
$CoO_2$ (Anodización)	0.93	0.24/260	3.87
$Co_3O_4$ (Oxidación térmica)	0.90	0.3/140	3.00
$Co_2O_3$ (Electrodépósito)	0.94	0.22/300	4.27
Oxido de níquel (Electrodépósito)	0.92	0.08/19	11.15
Cromo negro (Electrodépósito)	0.94	0.14/80	6.71
Aluminio puro	0.09-0.1	0.102/300, 0.130/500	0.88-0.77
Aluminio con recubrimiento de $SiO_2$	0.11	0.336/4, 0.378/51	0.33-0.30
Carbón negro en acrílico	0.94	0.83/5	1.13
Acero galvanizado	0.65	0.13/19	5.00
Metal con un sulfuro negro	0.92	0.10/19	9.20
Oxido de magnesio	0.14	0.73/107, 0.68/220	0.20
$Al_2O_3$ -Mo- $Al_2O_3$	0.91-0.93	0.13/100	7.0-7.15
$TiN_2O_7$	0.92-0.94	0.10/250	9.20-9.40
Pintura de óxido de zinc blanco	0.16	0.93/19	0.17
Oro	0.20-0.23	0.025/5, 0.040/200	8.00-5.75

## CAPÍTULO II

### PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS POR EL MÉTODO SOL-GEL, POR INMERSIÓN

#### II 1 ANTECEDENTES

Dentro de las técnicas de formación de películas delgadas sin vacío, la técnica sol-gel es de las más sencillas. Esta tecnología hace posible el depósito de capas de óxidos sobre sustratos a temperatura ambiente, ya que al sumergirlos en soluciones coloidales adecuadas, que contengan los precursores de los óxidos deseados se forma un gel, los geles se pueden preparar de precursores organometálicos, como alcóxidos metálicos o bien de sales metálicas solubles, que deben tener la tendencia a hidrolizarse en solventes apropiados para formar soluciones coloidales, llamadas soles. Los soles son suspensiones coloidales de partículas sólidas en un líquido, en donde se forman miscelas suspendidas, las cuales van aumentando de tamaño en función del tiempo, por reacciones químicas de hidrólisis y condensación, hasta la formación del gel. Posteriormente por un proceso de calcinación al gel seco (xerogel) depositado en el sustrato, se obtiene finalmente la película delgada.

El método sol-gel tiene sus orígenes en el año de 1846, cuando Ebelman [30], sintetizó por primera vez el etil ortosilicato y notó que a temperatura ambiente éste se transformaba lentamente en un gel vítreo debido a una reacción de hidrólisis causada por la humedad atmosférica. Sin embargo los primeros usos de precursores apropiados para la obtención de cerámicas y vidrios tuvieron que esperar hasta hace apenas 4 décadas, [31].

En este capítulo se presentan los fundamentos del proceso sol-gel, aplicado a la preparación de películas delgadas por inmersión. Este proceso incluye diversas aplicaciones como recubrimientos protectores, obtención de fibras ópticas, superconductores, componentes para la elaboración de cerámicas, sensores y membranas, entre otros.

A continuación se discuten los fundamentos físicos y químicos que intervienen en la formación de la película delgada por la técnica sol-gel. Se presentan los aspectos relevantes de la química del proceso sol-gel, que gobierna el tamaño y la estructura de las especies inorgánicas que junto con el solvente abarcan el recubrimiento, que es básico en el proceso de depósito de la película delgada en el sustrato, así también, los procesos físicos que ocurren en el recubrimiento y el secado de las películas.

La Fig. (II 1) muestra el esquema de los diferentes procesos que ocurren por la técnica sol-gel, se observa que una vez preparado el sol del precursor químico del óxido deseado, la técnica sol-gel puede derivar por diversas rutas para obtener diferentes materiales de propiedades muy específicas. Se observa que para la preparación de películas delgadas, se sumerge un sustrato previamente preparado en el sol, que al extraer del baño a ciertas condiciones controladas, es factible obtener un xerogel sobre el sustrato y al recibir un tratamiento térmico adecuado, permite la obtención de películas delgadas de propiedades muy diversas, útiles en diversos campos de la ciencia y tecnología.

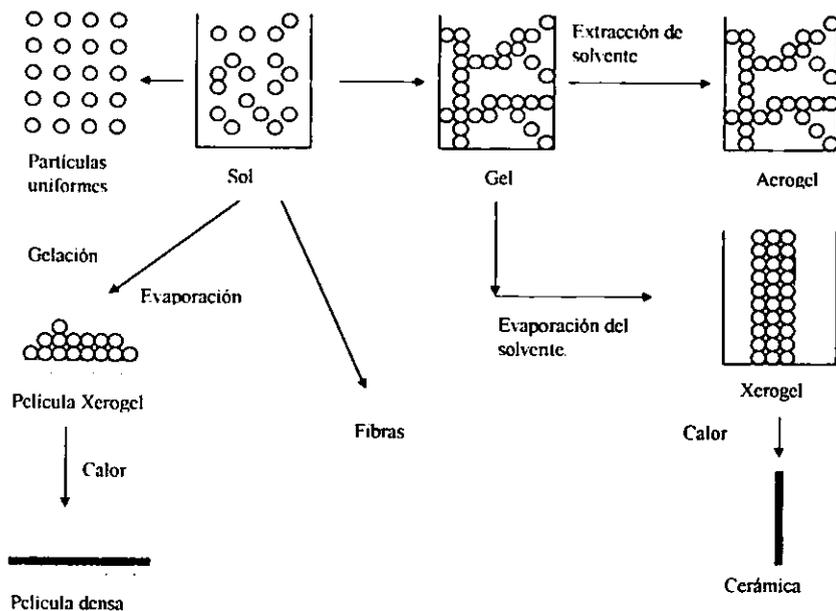


Figura (II.1) Esquema general de la técnica sol-gel.

## II 2 QUÍMICA DEL PROCESO SOL-GEL

El nombre sol-gel se ha dado a un gran número de procesos químicos estudiados en diversos laboratorios del mundo en las dos últimas décadas. Básicamente el método consiste en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos, obtenidos por una reacción química que se inicia a partir de una solución homogénea (alcóxido, solvente, agua y catalizador de hidrólisis) llamada sol, la cual involucra una solución coloidal. Puede ser descrita como una dispersión de partículas que tienen un diámetro aproximado de 10 Å, las partículas individuales de los precursores puros son menores a las miscelas formadas en el sol durante la reacción. En el sol se forman miscelas suspendidas en el líquido, que aumentan de tamaño en función del tiempo, hasta la formación del gel.

El gel es un sistema polimérico que tiene la apariencia de una gelatina opaca, y cuando se seca forma un polvo, que aún conserva las propiedades y características del sol, sin embargo al tratar el producto arriba de 300°C se produce una concentración considerable de la red, produciendo un vidrio xerogel.

El sol puede prepararse en medio ácido (pH 3-6), básico (pH 8-12) o neutro (pH 7).

En medio básico las partículas iniciales (alcóxido, disolvente, agua, amoníaco) tienen un diámetro aproximado de 10 Å y van aumentando su tamaño paulatinamente. Cuando se forma el gel, se obtienen materiales macroporosos (diámetro de poro grande) con una área

superficial de 400-500 m<sup>2</sup>/g. Si la reacción se lleva a cabo en un medio neutro, el tamaño de las partículas en el sol varía de 10 hasta 200 Å; por lo tanto, cuando el gel se forme tendrá poros grandes y pequeños, y se dice entonces que la distribución del diámetro del poro no es uniforme. Si el medio es ácido, el tamaño de las partículas, tanto en el sol como en el gel, serán muy uniformes, y variarán de 10 a 30 Å aproximadamente, los materiales obtenidos serán microporosos con una muy alta área específica de 950 m<sup>2</sup>/g, la formación del gel a partir del pH de la solución coloidal se muestra en la fig (II.2).

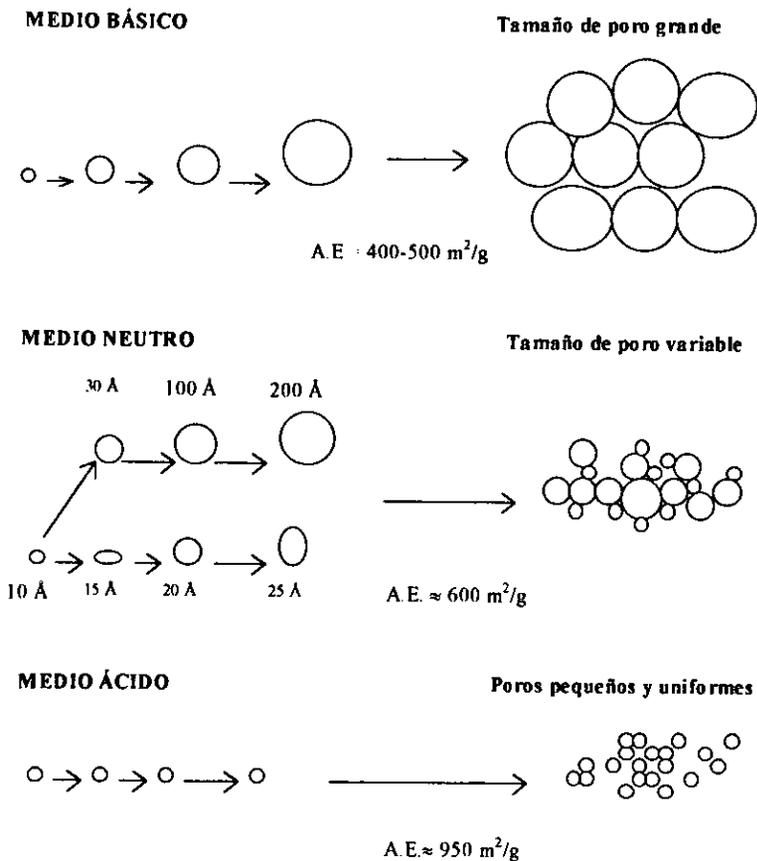


Figura (II.2) Formación del gel a partir de la solución coloidal.

## II 2 1 REACCIONES EN EL PROCESO SOL-GEL

Las dos reacciones más importantes para describir el proceso sol-gel son La hidrólisis y la condensación; es difícil separar las dos reacciones, ya que se llevan a cabo en forma casi simultánea, formando grupos intermediarios, del tipo siguiente

a) etoxi (-M-OR)

b) hidroxilo (-M-OH)

c) metaloxano (M-O-M)

En donde M: Si, Al, Mg, Ti, Co, etc  
R Radical orgánico

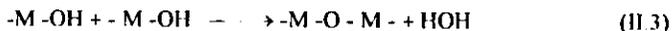
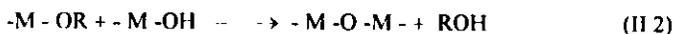
### II 2 1 1 REACCIÓN DE HIDRÓLISIS

La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido metálico (M-OR) y el agua son mezclados, utilizando como disolvente el alcohol correspondiente, el cual se obtiene también como subproducto de la reacción, como se indica en la reacción correspondiente a la hidrólisis:



### II 2 1 2 REACCIÓN DE CONDENSACIÓN

En la reacción de condensación o polimerización, reaccionan entre sí los grupos intermediarios formados en la reacción de hidrólisis para generar redes poliméricas del tipo -M-O-M-. Esta última reacción determina la estructura primaria de los geles así como sus propiedades



Es importante hacer notar que las reacciones de condensación tienen gran influencia en la gelificación, pues se puede llegar a la precipitación, o alternativamente a la formación del gel, dependiendo las condiciones de la reacción de condensación [32, 33]

Las reacciones de hidrólisis y condensación dependen fuertemente de las siguientes condiciones experimentales

a) pH de la reacción

b) Concentración de agua

c) Naturaleza del disolvente.

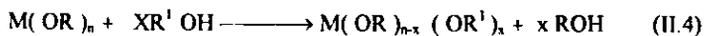
d) Tiempo de la reacción

Como se ha establecido, la gelación puede ser llevada en un medio ácido, neutro o básico

En general se ha investigado que en medio básico se favorece la polimerización, en donde se ha condensado más rápidamente, mientras que en medio ácido la velocidad de hidrólisis aumenta, retardando el proceso de condensación.

### II 2 1 3 REACCIONES CON ALCOHOLES

Cuando los alcóxidos son disueltos en su alcohol correspondiente, se considera que el disolvente es un medio inerte y no interviene en el proceso químico, pero si son disueltos en alcoholes de diferente radical orgánico, el alcohol interactúa con el alcóxido y cambia sus propiedades originales. En último caso puede ocurrir un intercambio del grupo alquilo, llamado reacción de alcoholólisis. Este proceso se representa por la reacción.



En el proceso sol-gel, las reacciones de alcoholólisis son aprovechadas para lograr una mayor homogeneidad en la solución inicial, así como variar las velocidades de hidrólisis y la reactividad de los precursores.

### II 3 GELACIÓN

La gelación es un proceso en el que una solución inesperadamente pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido suave; se dice entonces que se alcanzó el punto de gelificación, evento estadístico que nos indica la transición de fase de sol a gel.

La gelación generalmente no es afectada por la reacción química inicial del sol, pero la composición y la estructura de los geles sí lo son.

### II 4 POSTGELACIÓN

Durante este proceso, que ocurre después del punto de gelación, se presentan: evaporación de agua, evaporación del disolvente, deshidroxilación y cambios, tanto estructurales como microestructurales e incluye los fenómenos ocurridos durante el secado y la calcinación del gel [34, 35]. Durante el secado se presenta una contracción considerable de la red hasta formar un gel de mayor resistencia, que se transformará posteriormente en un sólido poroso llamado xerogel. Este sólido se trata térmicamente a temperaturas desde 200 °C hasta 900 °C, y el gel se hace más denso para finalmente formar un vidrio Fig. (II 3); por el método sol-gel la transición gel-vidrio ocurre a temperaturas relativamente bajas (600°C), mientras que en los procesos tradicionales para fabricación de vidrios se emplean temperaturas de 1100°C a 1900°C. Gracias al nuevo proceso, esta disminución de temperatura, implica un ahorro de energía y por consiguiente es más económico.

En la etapa de calcinación, el gel seco forma un sólido parcialmente denso por efecto de la temperatura, y éste se transforma en vidrio de baja viscosidad a 600°C, como se muestra en la fig. (II 3)

## II.5.1 RECUBRIMIENTO POR INMERSIÓN

En el recubrimiento por inmersión, el sustrato es normalmente extraído verticalmente desde el baño de recubrimiento a una velocidad constante,  $U_0$ , fig. (II.4). El sustrato entra en el líquido que rompe en dos a la superficie libre de la solución, al extraer el sustrato después de algunos segundos, parte del fluido retorna al baño y parte se adhiere al sustrato, donde el solvente o fluido que acompaña al sustrato se seca. La película de fluido adquiere una forma de "cuña", que termina en una bien definida línea de secado ( $x = 0$ , fig. (II.4)), arriba del punto "S" de estancamiento fig. (II.5). Dentro de la película delgada, las especies inorgánicas son concentradas progresivamente por evaporación del solvente, lo que conduce a procesos de agregación, gelación y un secado final para formar una película de gel seco, denominado xerogel.

Cuando la velocidad del sustrato,  $U_0$  y la viscosidad del líquido,  $\eta$ , son bajos, como es normalmente el caso de depósito de películas delgadas por sol-gel, el espesor " $h_0$ " fig. (II.5) resulta del balance de fuerzas del arrastre viscoso ( $\sim \eta \frac{U_0}{h}$ ), con la fuerza de gravedad ( $\rho gh$ ) y la tensión superficial líquido-vapor  $\Gamma_{L,V}$ , que se expresa por la relación de Landau-Levich, [36]

$$h_0 = \frac{0.94 (\eta U_0)^{2/3}}{\Gamma_{L,V}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (II.5)$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido y  $g$  es la aceleración de la gravedad.

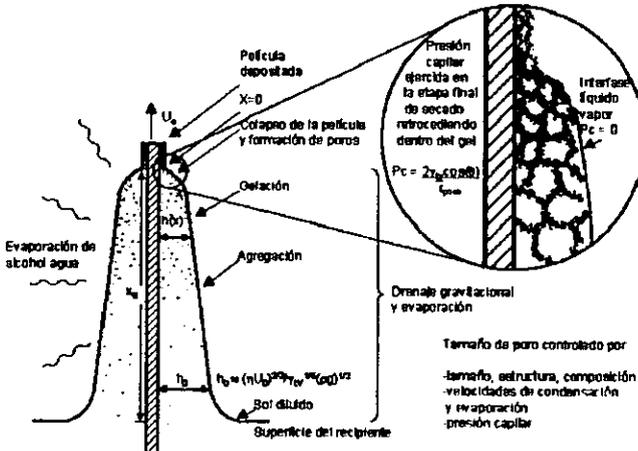


Figura (II.4) Recubrimiento por inmersión sol-gel.

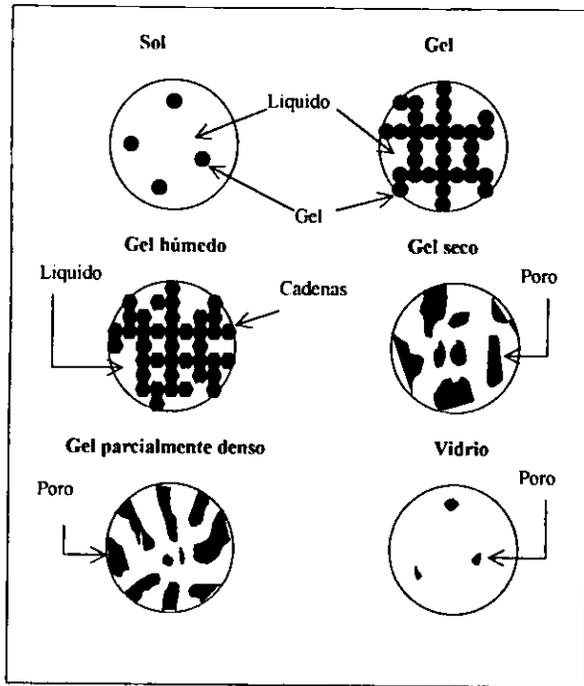


Figura (II.3) Cambios estructurales en la etapa de postgelación sol-gel.

## II 5 FÍSICA DEL PROCESO SOL-GEL

Cuando se introduce un sustrato en la solución coloidal y se extrae de ésta a una velocidad  $U_0$  baja de 1-10 cm/min, dentro de una cámara con humedad controlada, ocurren diferentes fenómenos que influyen en la formación y calidad de las películas delgadas. A continuación la película adherida al sustrato se somete a un proceso térmico de calcinación que finalmente permite obtener una capa delgada de un óxido metálico. Para conseguir el espesor deseado se hace necesario sumergir el sustrato en varias ocasiones, sin embargo, existe un límite para dicho espesor. Los procesos anteriores combinan diversos fenómenos tales como escurrimiento, evaporación del solvente y complejas reacciones de hidrólisis y condensación que influyen en la formación de la película.

En esta parte se discutirán los aspectos relevantes de la física, que interviene en el proceso de elaboración de películas delgadas por recubrimiento sol-gel.

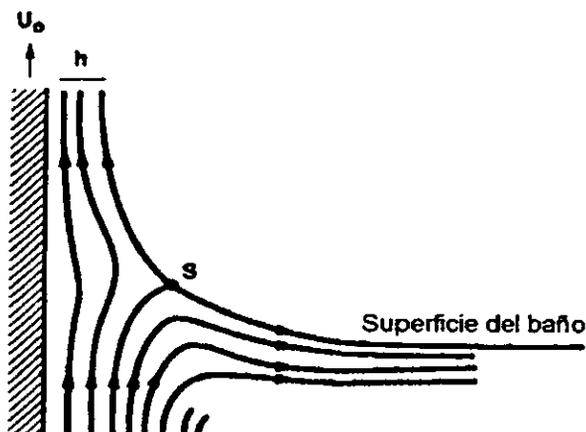


Figura (II.5) Superficie para el baño por recubrimiento.

Diversos estudios de recubrimiento por inmersión sol-gel para fluidos puros (es decir para fases no condensadas) [37], han comprobado la relación,  $h \propto U_0^{2/3}$ , predicha por la ecuación (II.7), lo que sugiere que la entrada de especies inorgánicas tiene efectos despreciables sobre la hidrodinámica del proceso de inmersión, al menos en las primeras etapas del proceso de depósito donde el sol está totalmente diluido.

Con el fin de conocer más detalles de la física del depósito de películas por la técnica sol-gel, Hurd y Brinker [38] han analizado los detalles del secado por escurrimiento y la evaporación de los fluidos puros y binarios por "imagen elipsométrica" e "imagen fluorescente" del perfil de la película en el estado estable Fig. (II.6) La técnica de elipsometría conduce a la determinación del espesor de la película  $h$  y el índice de refracción  $n$ , sobre el perfil completo de la película descrita en la Fig. (II.4). La elipsometría es una técnica en donde se mide el cambio de polarización de la luz ante una reflexión sobre la superficie de la película, en vez de medir el cambio en la intensidad total de la luz como en el caso de espectrofotometría. Así también, la técnica de imagen fluorescente, Fig. (II.6), permite el conocimiento de los cambios físicos y químicos, creados dentro de la película delgada, mediante el uso de colorantes orgánicos como sensores moleculares

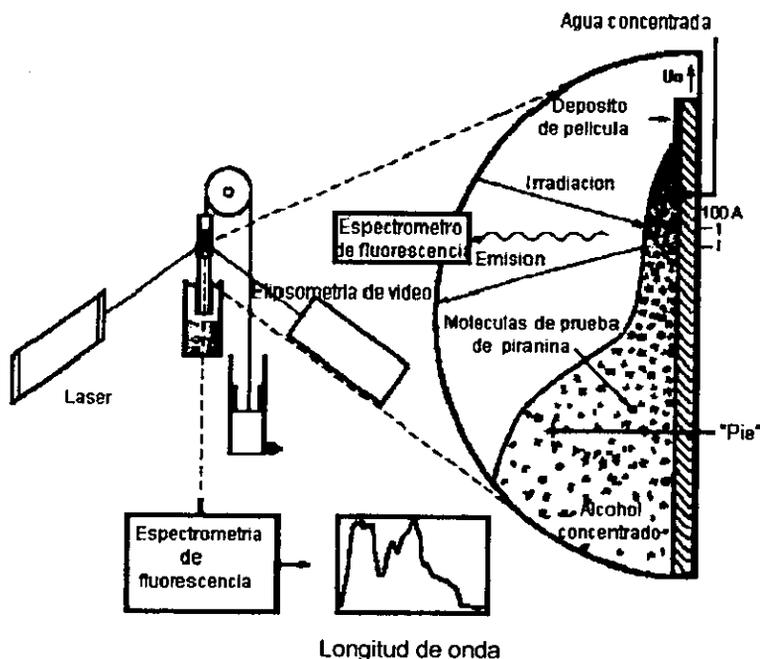


Figura (II.6) Sensores moleculares orgánicos ópticos para depósito de películas.

Mientras el espesor de película, para regiones cercanas al punto de estancamiento S, fig. (II 5), depende de factores hidrodinámicos, la forma del perfil de la película  $h(x)$  en la vecindad de la línea de secado, se establece por la rapidez de evaporación del solvente. Se ha mostrado que para un sustrato plano, la velocidad de evaporación "E" en un fluido puro no es constante y varía incluso en la línea de secado ( $x = 0$ ), Fig. (II 4), de acuerdo a la expresión, [39]

$$E(x) = -D_v a x^{1/2} \quad (II.6)$$

Donde  $D_v$  es el coeficiente de difusión del vapor y  $a$  es una constante.

La diferencia de la velocidad de evaporación causa que la película se adelgace más rápidamente en la vecindad de la línea de secado, así, en lugar de mostrar un perfil de película en forma de cuña (lo esperado para evaporación uniforme), el perfil de la película adquiere una forma parabólica, modelada según la siguiente ecuación

$$h(x) \approx \int E(x) dx \approx x^{3/2} \quad (II.7)$$

Para fluidos multicomponentes (alcohol / mezcla de agua, usada en soles de alcóxido), las diferencias en las velocidades de evaporación y tensión superficial de los componentes del

fluido individual alteran la forma del perfil de la película y crean flujos convectivos en la película depositada. Por ejemplo, para mezclas binaria alcohol / agua, el perfil de la película muestra dos regiones parabólicas, Fig (II 6). La primera corresponde a la evaporación preferencial del alcohol al dejar un fluido rico en agua. La diferencia en la tensión superficial entre las regiones enriquecidas en agua y en alcohol, induce un flujo de líquido hacia la fase rica en agua, "pie", con velocidad  $U_0$ , lo que se conoce como efecto Marangoni, [37, 40]. A partir de la Fig (II 6) se observa que el "pie" que forma el depósito de película crece lentamente hasta que este flujo es balanceado por la evaporación de la superficie expandida.

Para que en el sustrato se forme una película compacta, uniforme y bien adherida se requiere

- a) Un tiempo corto de algunos segundos para que reaccionen las especies y se produzcan los procesos responsables de la formación de la red polimérica.
- b) Para soles compuestos de partículas repulsivas hay un tiempo corto para que éstas se ordenen conforme se concentran en la película delgada.
- c) Si las reacciones de condensación ocurren en un tiempo corto, entonces, la gelación del sol depende básicamente de su viscosidad, [41]
- d) Para tiempos cortos de condensación los geles delgados son flexibles y fácilmente compactados, primero por evaporación y después por la presión capilar ejercida en la etapa final del proceso de depósito, Fig. (II.4). En tales materiales flexibles los efectos de las fuerzas capilares aumentan debido a los grandes encogimientos que preceden al punto crítico, donde la interfase líquido-vapor retrocede dentro del gel, Fig. (II.4), causando que el tamaño del poro sea pequeño y por lo tanto la presión capilar aumente.

## II 6 SECADO DE PELÍCULAS

El secado de la película depositada sobre el sustrato es análogo al proceso de secado de los geles, una vez que han alcanzado el punto de gelificación, se involucran una serie de procesos al secar y dar tratamiento térmico a éstos. Tales como evaporación de agua encerrada en el gel, evaporación del disolvente, eliminación de residuos orgánicos, deshidroxilación del gel, al igual que cambios estructurales del material.

El secado ocurre en el proceso de recubrimiento y se establece la forma del perfil de la película fluida. El incremento de la concentración del gel que resulta del secado frecuentemente conduce a la formación de un estado tipo gel elástico o viscoelástico. La evaporación posterior aumenta la tensión capilar en el líquido,  $P$ , y esa tensión se equilibra por esfuerzos de compresión en la fase sólida, lo que causa que se contraiga posteriormente. La máxima tensión capilar ocurre en el punto crítico, cuando el menisco del líquido entra en los poros y el radio de curvatura de los meniscos,  $r_m$ , está referido al radio de poro,  $r_p$ , por:  $r_m = r_p / \cos\theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo de contacto del menisco en retroceso dentro del poro evacuado, [42]. Entonces la tensión en la superficie de secado se calcula por la ecuación de

Laplace

$$P_{\max} = \frac{2 \Gamma_{l-v}}{r_{\min}} = 2 \Gamma_{l-v} \cos \theta / r_p \quad (II.8)$$

Donde  $\Gamma_{l-v}$  es la tensión superficial líquido vapor del sistema,  $r_p$  puede ser de dimensiones moleculares, la magnitud de  $P_{\max}$  puede ser muy grande. Usando valores de radio del menisco mínimo,  $r_{\min}$ , y suponiendo un humedecimiento completo ( $\cos \theta = 1$ ), es posible estimar de la ecuación de Laplace, la máxima tensión capilar del líquido, previo a la tensión de falla, [42]. Por ejemplo, para etanol ( $\Gamma_{l-v} = 22.75$  dinas/cm a  $20^\circ\text{C}$ ),  $r_{\min}$  es aproximadamente  $1.3$  nm y  $P_{\max}$  es aproximadamente  $348$  bar. Para agua ( $\Gamma_{l-v} = 72.8$  dinas/cm a  $20^\circ\text{C}$ ), para  $r_{\min}$  se estima en intervalos de  $1.1$  a  $1.55$  nm y  $P_{\max}$  fluctúa entre  $940$  a  $1320$  bar. Estas grandes tensiones conducen al solvente a estados metaestables análogos a un sobrecalentamiento.

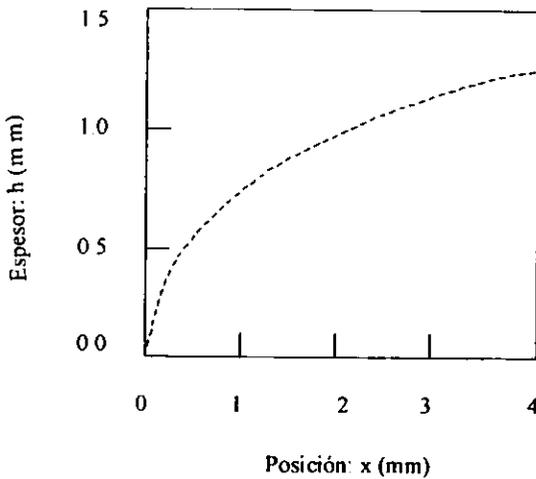
Burgess y Everett [43] suponen que el líquido no hierve, puesto que la nucleación no puede ocurrir en poros tan pequeños, y muy poco encogimiento ocurre después de que el menisco retrocede dentro de los poros, así que el tamaño del poro en el gel seco es fijado por las fuerzas ejercidas en el punto crítico. Para materiales muy flexibles, la red no puede resistir las fuerzas capilares las cuales se incrementan continuamente cuando  $r_p$  decrece hacia  $r_{\min}$ , así que no hay un punto crítico, y los poros se colapsan completamente.

Para materiales rígidos, el encogimiento cesa en la primera etapa de secado, provocando que  $r_p$  sea más grande y  $P_{\max}$  más pequeña. Esta situación conduce a la obtención de películas porosas.

Scherer [42, 22] divide el secado de geles en dos etapas

- a) - Periodo a velocidad constante (PVC). En este caso, la transferencia de masa está limitada por la convección hacia afuera de la superficie del gel.
- b) - Periodo a razón decreciente (PRD). En este caso, la transferencia de masa está limitada por la permeabilidad del gel.

La Fig. (II.7) muestra el perfil de película de un sol de titanio preparado en etanol. El espesor varía con la distancia a partir de la línea de secado como  $h(x) \approx x^{0.62}$ , lo cual indica que la razón de evaporación se incrementa cuando  $x \rightarrow 0$ , aunque no tan rápido como para el caso del etanol puro, donde  $h(x) \approx x^{0.5}$ . Por lo tanto, aún para el depósito de soles inorgánicos, el perfil de película y por tanto el perfil de concentración, son principalmente dependientes de la velocidad de evaporación de la película depositada.



**Figura (11.7)** El perfil del espesor de una película de etanol, dado por la forma  $h \sim x^v$  con  $v = 0.5 \pm 0.01$ .

Para soles que contienen mezclas de fluidos de diferentes volatilidades, la composición del fluido cambia con la distancia  $x$ , contribuyendo a cambios que favorecen la velocidad de evaporación. En la PVC, la velocidad de secado se calcula por una correlación de transferencia de masa externa del tipo:

$$\text{flujo de masa / unidad de área} = K_m (\rho_s - \rho_x) \quad (11.9)$$

donde

$\rho_s$ : densidad del solvente en equilibrio con el solvente en la superficie del recubrimiento.

$\rho_x$ : densidad del vapor del solvente removido ligeramente alejado de la superficie del recubrimiento

$K_m$ : coeficiente de transferencia de masa dependiente de la posición.

La Fig. (11.8) muestra el perfil del espesor de una película de titanio, determinada por imagen elipsométrica.

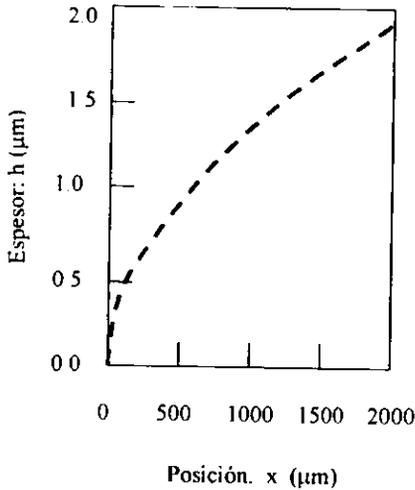


Figura (II.8) Perfil del espesor de una película de titanio, determinada por imagen elipsométrica

En el caso del periodo a razón decreciente PRD, el punto crítico marca el inicio del PRD dependiendo de la distribución del líquido en los poros [22]

Cuando la película se seca, su volumen se contrae. Una vez que la película se adhiere al sustrato es incapaz de encogerse en esa dirección, las fuerzas asociadas a la reducción en su volumen se distribuyen completamente, produciendo una reducción en el espesor de la película. Cuando la película se ha solidificado se desarrollan esfuerzos de tensión en el plano del sustrato. Croll [44] estima los esfuerzos  $\sigma$ , como

$$\sigma = \left[ \frac{E}{1 - \nu} \right] \left[ \frac{f_s - f_r}{3} \right] \quad (II 10)$$

donde E es el módulo de Young (Pa),  $\nu$  es el coeficiente de Poisson,  $f_s$  es la fracción de volumen del solvente en el punto de solidificación y  $f_r$  es la fracción de volumen del solvente residual en la película "seca". El punto de solidificación está definido para una película polimérica como la concentración donde la temperatura de transición vítrea se eleva a la temperatura experimental. Así el esfuerzo es proporcional al módulo de Young y a la diferencia entre la fracción del solvente en el punto de solidificación y el del recubrimiento seco.

Scherer [42, 22] estableció que los esfuerzos en la película son aproximadamente iguales que la tensión en el líquido ( $\sigma \approx P$ ). A pesar de grandes esfuerzos, comúnmente se observa que la rotura de las películas no ocurre si el espesor de la película está por debajo de cierto espesor crítico  $h_c \approx 0.5 - 1 \mu\text{m}$ , [34]. Para películas que se adhieren bien al sustrato, el espesor crítico para la propagación de una rotura o un agujero está dado por [45, 46]

$$h_c = \left( \frac{K_{Ic}}{\sigma \Omega} \right)^2 \quad (II 11)$$

Donde  $K_{Ic}$  es la intensidad del esfuerzo crítico y  $\Omega$  es una función que depende del cociente del módulo elástico de la película y el sustrato (para películas de gel  $\Omega = 1$ )

Para películas más delgadas que  $h_c$  la energía requerida para extender la rotura es mayor que la energía ganada para aliviar los esfuerzos cerca de la rotura, así que no se observa rotura alguna. Cuando el espesor de la película excede  $h_c$ , la rotura ocurre, y los esquemas de las fracturas observadas son cualitativamente consistentes con patrones fractales predichos por una simulación en computadora.

Las estrategias para evitar roturas incluyen:

- a) Incrementar la dureza a la fractura  $K_{Ic}$ , de la película.
- b) Reducir el módulo de la película.
- c) Reducir la fracción de volumen del solvente en el punto de solidificación
- d) Reducir el espesor de la película.

En películas de polímeros orgánicos, algunos plastificantes se adicionan para reducir la rigidez de la película y de esta forma evitar la rotura.

Para sistemas sol-gel, se obtienen resultados análogos por modificación orgánica de los alcóxidos precursores, quelación por ligandos multidentados como beta dicetonas, o una reducción en el grado de hidrólisis de los alcóxidos precursores.

## II.7 CONTROL DE LA MICROESTRUCTURA

La microestructura final de la película depende:

- I) De la estructura de las especies inorgánicas de entrada en el sol original (por ejemplo tamaño y dimensión fractal).
- II) La reactividad de estas especies (por ejemplo, velocidades de condensación o agregación).
- III) La escala de tiempo del proceso de depósito (por ejemplo, la relación entre la velocidad de evaporación y el espesor de la película)
- IV) La magnitud de las fuerzas de corte y fuerzas capilares que acompañan al depósito de la película (relativo a la tensión superficial del solvente y gradientes de tensión superficial).

El medio más común para controlar la microestructura de la película, es a través del tamaño de la estructura de las especies que forman el sol original

Una camino para controlar la porosidad de la película se basa en el escalamiento de masa  $m_f$  y tamaño  $r_f$  de un objeto de masa fractal [47, 22]. En donde por masa fractal se entiende una masa que tiene una forma irregular o fragmentada en cualquier escala, y se define

$$m_f = r_f^D \quad (II 12)$$

Donde D es la dimensión de la masa fractal (en el espacio tridimensional  $0 < D < 3$ ) que se define como el número que cuantifica el grado de irregularidades o fragmentación de un objeto natural. La dimensión fractal no es necesariamente entera y es menor o igual que su dimensión ordinaria. Puesto que la densidad equivale a masa sobre volumen, la densidad  $\rho_f$  de un objeto de masa fractal varía en el espacio tridimensional según la siguiente expresión:

$$\rho_f \sim \frac{r_f^D}{r_f^3}$$

y la porosidad varía como

$$1 - \rho_f \sim r_f^{3-D}$$

Entonces la porosidad de un objeto de masa fractal se incrementa con su tamaño,  $r_f$ . La porosidad puede ser controlada por el tamaño de las especies fractales entrantes previo a la formación de la película. La eficiencia de esta aproximación se ilustra en la referencia, [48], en donde, el índice de refracción, la porosidad de fracción en volumen, el tamaño de poro y el área superficial de la película de sílice multicomponente varía monótonicamente con el tiempo de envejecimiento empleado para crecer la especie fractal, previo al depósito de la película. El grado de interpenetración de los fractales unidos dependen de sus respectivas dimensiones fractales de masa y velocidad de condensación o probabilidad de encogimiento en los puntos de intersección. Una reducción tanto de D, como de la rapidez de condensación, incrementa la interpenetración y disminuye la porosidad [48, 22]. De la ecuación (II 14) y de la discusión previa, se sigue que para generar una porosidad usando este esquema fractal,  $r_f$ , esta podría ser mayor, si  $1.5 < D < 3$  y la velocidad de condensación es alta.

La magnitud de la presión capilar  $P_c$  influye en la microestructura. Para geles, la eliminación de la tensión superficial por remoción de fluido en los poros arriba de su punto crítico, conduce a la obtención de aerogeles altamente porosos. Desphande y sus colaboradores [49] recientemente mostraron que tanto el área superficial, el volumen y el tamaño del poro en sílica-xerogel se reducen sustancialmente debido a incrementos en la tensión superficial en el poro.

## CAPÍTULO III

### MÉTODO DE PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE ÓXIDO DE COBALTO Y ÓXIDO DE TITANIO POR EL PROCESO SOL-GEL Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### III.1 ANTECEDENTES

La técnica sol-gel es común en diversos campos de la ciencia de materiales. Sin embargo existen pocos estudios para utilizarla como medio de preparación de películas fototérmicas selectivas.

La preparación de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  sobre acero inoxidable, por medio de la técnica sol-gel ha permitido mostrar que se obtienen películas selectivas con buenas propiedades ópticas [50], aunque es necesario investigar la manera de aumentar el espesor de las películas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , para asegurar una elevada absorción como es en el caso de las técnicas de electrodeposición, [51] Se ha encontrado que para un tipo de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , el espesor de estas películas es grande, esto se logra con técnicas electroquímicas que permiten obtener materiales de alta absorción, aunque la emisividad también crece, en tanto las películas obtenidas por la técnica sol-gel resultan de un menor espesor lo cual favorece valores bajos de emisividad, aunque la absorción resultante es sólo moderada. Así, parte del interés del presente trabajo, es investigar hasta que punto es factible obtener películas selectivas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y películas protectoras semitransparentes de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , de buena calidad óptica por la técnica de inmersión sol-gel, observando su comportamiento óptico y estructural sobre todo cuando se le aplican tratamientos térmicos.

#### III.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La metodología de preparación de películas delgadas por el proceso de inmersión sol-gel, se esquematiza en la Fig. (II.1) [22] En este diagrama de flujo se puede observar una dispersión coloidal que contiene los precursores de los óxidos metálicos deseados y puede pasar a formar un gel por la introducción de ciertos sustratos preparados en el sol, y su posterior extracción bajo condiciones controladas de velocidad de extracción, concentración del precursor, pH del medio y humedad controlada, permitiendo la obtención de películas delgadas de óxidos metálicos.

Para definir las mejores condiciones a las que se deberían tratar las muestras de las películas selectivas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y las películas protectoras de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , inicialmente hemos venido utilizando portaobjetos de vidrio y acero inoxidable. Una vez determinadas las mejores condiciones experimentales del proceso, se procede al recubrimiento por inmersión de los sustratos.

En la Fig. (III.1) se presenta el diagrama de flujo que muestra el proceso de preparación y caracterización de las películas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ .

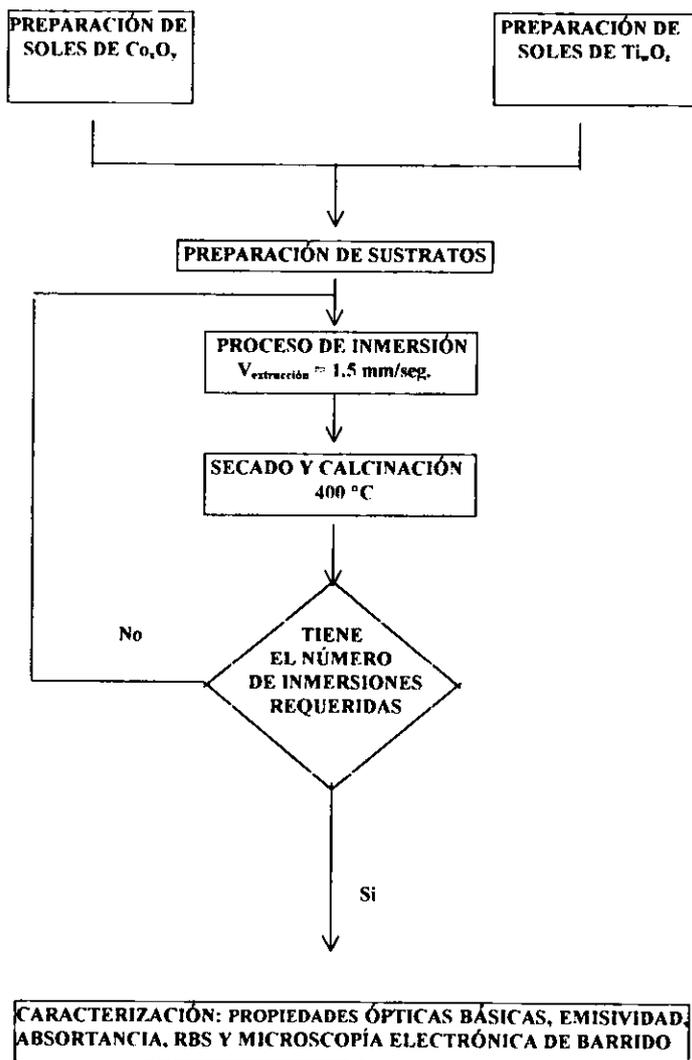


Figura (III.1) Diagrama de flujo que muestra los pasos para la elaboración y caracterización de las películas selectivas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y protectoras de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ .

En la elaboración de las muestras primeramente se prepararon los soles de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , y posteriormente se prepararon los sustratos de vidrio y acero inoxidable que deben de satisfacer condiciones de extrema limpieza para depositar las películas. Una vez preparados los soles y los sustratos, se procede a iniciar el proceso de inmersión por medio de un

dispositivo electromecánico que sumerge y extrae al sustrato de los soles preparados a una velocidad constante de 1.5 mm/seg para que después de un tiempo de secado por escurrimiento de 5 min se proceda a la calcinación de la muestra a una temperatura de 400°C por un periodo de tiempo de 30 min. Este proceso se repite dependiendo el número de capas requeridas. Una vez que ha terminado el depósito de las películas en el sustrato, estas quedan listas para su caracterización.

A continuación se describe brevemente cada uno de los procesos realizados en la preparación de las películas delgadas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , en sustrato de vidrio y acero inoxidable por el proceso sol-gel.

### III 2 1 PREPARACIÓN DE LOS SUSTRATOS

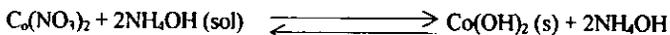
La preparación del sustrato consiste solamente de un tratamiento de estricta limpieza a su superficie. Cuando se usa como sustrato materiales de vidrio, estos son portaobjetos de microscopios ópticos, los cuales se lavan con agua corriente y jabón. Finalmente se vuelven a lavar con agua destilada y se secan por medio de una mufla a 80°C posteriormente los sustratos se encuentran listos para el proceso de inmersión.

En el caso de sustratos de acero inoxidable, estos se lavan con agua y jabón. Posteriormente, se pulen electroquímicamente y finalmente se limpian con acetona y/o etanol.

Normalmente los sustratos ya recubiertos con la película negra selectiva de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  no requieren de este tratamiento para el depósito de la película protectora de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , pues se supone que la superficie recién recubierta con  $\text{Co}_x\text{O}_y$  se encuentra limpia.

### III 2 2 PREPARACIÓN DE LOS SOLES PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE COBALTO

Se utiliza la ruta inorgánica en la preparación de los soles de cobalto. El precursor es una sal de nitrato de cobalto con la que se prepara inicialmente hidróxido de cobalto, en una concentración 0.1 M, de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde el precipitado de hidróxido de cobalto se filtra y lava con agua caliente para eliminar la mayor cantidad de amoníaco presente. Se deja secar y se almacena hasta ser utilizado.

Posteriormente se utiliza el hidróxido de cobalto para preparar los soles de  $\text{Co}(\text{Ac})_2$  0.1 M, mediante adiciones de ácido acético a los polvos de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Las cantidades y condiciones se evalúan de la información que provee el diagrama de zonas de predominio pH-pAc para las especies de cobalto [52]. Con el sol de cobalto se procede a preparar las películas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  (óxido de cobalto) por la técnica de inmersión.

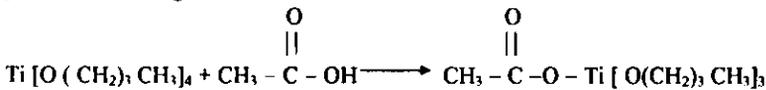
### III.2.3 PREPARACIÓN DE LOS SOLES PARA LA OBTENCIÓN DE ÓXIDO DE TITANIO

La preparación de la solución para la obtención de óxido de titanio se realizó por medio del siguiente procedimiento

Inicialmente se colocaron 100 ml de alcohol isopropílico en un vaso de precipitados con agitación magnética, en el que se adicionaron lentamente y en el siguiente orden los siguientes compuestos

-Isopropóxido de titanio ( $\text{Ti} [\text{O} (\text{CH}_2)_3 \text{CH}_3]_4$ )	3.5 ml.
-ácido acético	4.0 ml.
-ácido nítrico	1.5 ml

Cuando el ácido acético se agrega al isopropóxido de titanio (precursor), entonces en la reacción se forma un nuevo precursor molecular que produce monoacetatos de isopropóxido de titanio, es decir, el ácido sustituye a los grupos alcóxido del titanio para formar grupos acetatos y los grupos alcóxido son removidos para formar alcohol, produciendo la siguiente reacción:



El alcohol formado en la reacción induce la condensación de moléculas de acetato de isopropóxido de titanio, debido a que se elimina isopropanol, éste reacciona con el ácido acético para formar acetatos de isopropilo y agua. La preparación de este sol proporciona los componentes precursores del óxido de titanio que son la base para la preparación de las películas protectoras.

### III.2.4 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{O}_y$ Y $\text{Ti}_w\text{O}_z$ Y PARA EL CONJUNTO DE PELÍCULAS DE $\text{Co}_x\text{O}_y$ RECUBIERTAS CON PELÍCULAS PROTECTORAS DE $\text{Ti}_w\text{O}_z$ POR SOL-GEL

El recubrimiento por inmersión sol-gel involucra un ciclo que corresponde a las siguientes etapas: inmersión, secado y calcinación. Después de la inmersión y secado la película depositada se calcina a una temperatura de 400°C por 30 min.

#### a) Proceso de inmersión para la obtención películas selectivas de óxido de cobalto ( $\text{Co}_x\text{O}_y$ )

Durante el proceso de inmersión todas las muestras se extraen a una velocidad constante de 1.5 mm/s, con una humedad relativa en la cámara a 50%. Las muestras se secan a 80°C durante 15 min, posteriormente se someten a un calentamiento a 400°C durante 30 min para finalmente convertir el xerogel en una película delgada de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ , esto define un ciclo de inmersión-secado-calcinado. Se procedió a repetir dicho ciclo antes hasta acumular 3, 5 y 7 ciclos en sustrato de vidrio y 2, 3, 5 y 7 ciclos en acero inoxidable.

#### b) Proceso de inmersión para la obtención de películas protectoras de óxido de titanio ( $\text{Ti}_w\text{O}_z$ )

Para el depósito de las capas protectoras de oxido de titanio se realiza con 1, 2, 3 y 5 ciclos bajo las mismas condiciones de depósito que las utilizadas para el recubrimiento de oxido de cobalto. Las películas de  $Ti_wO_x$ , se depositan sobre sustrato de vidrio, con la finalidad de determinar sus propiedades ópticas básicas

c) Proceso de inmersión para el conjunto de películas selectivas de oxido de cobalto ( $Co_xO_y$ ) recubiertas con películas protectoras de oxido de titanio ( $Ti_wO_x$ ).

El depósito por inmersión sol-gel del conjunto de películas protectoras de oxido de titanio sobre las películas selectivas de oxido de cobalto en sustrato de acero inoxidable, primero se aplicaron 5 ciclos de oxido de cobalto y después 0, 1 y 3 ciclos de capas protectoras de oxido de titanio sometiendo a las muestras a un tratamiento térmico similar al que experimentarían las muestras en la etapa inicial de alguna aplicación solar.

Se midieron las propiedades ópticas de este material compuesto, y el efecto protector de las películas de  $Ti_wO_x$ , sobre las películas de  $Co_xO_y$ . Una vez obtenidas las películas se procedió a su caracterización

El dispositivo electromecánico que se utilizó para la inmersión y extracción de las muestras se presenta en la Fig. (III.2)

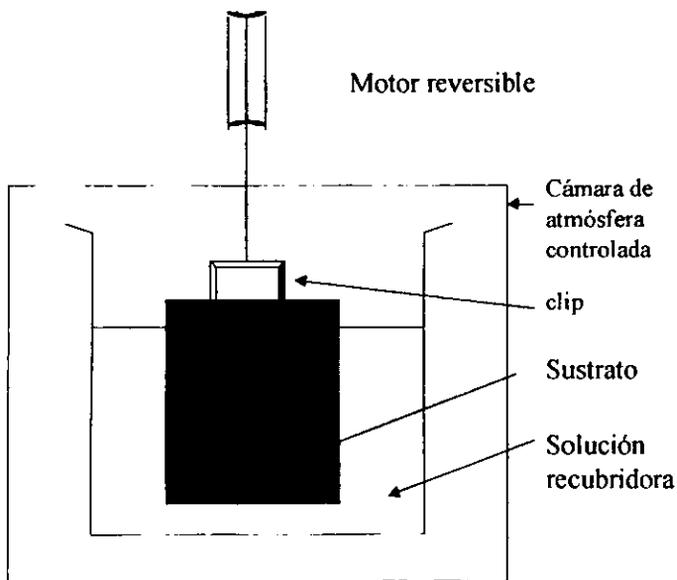


Figura (III.2) Dispositivo electromecánico utilizado en la inmersión y extracción de los sustratos para el depósito de película en el proceso sol-gel.

### III 3 TÉCNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

En esta parte se describen brevemente los diferentes equipos y técnicas que se utilizaron en la caracterización estructural y óptica de las películas delgadas en configuración simple, así como en multicapas. Dichas técnicas corresponden básicamente en determinar sus propiedades ópticas básicas a partir de los espectros de transmitancia y reflectancia, y también su análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) y por bombardeo de iones a las muestras, esta técnica se denominada "RBS".

#### III 3 1 DETERMINACION DE ESPESORES DE LAS PELÍCULAS.

Un parámetro importante en la caracterización de las películas, es el espesor lineal  $h$  (nm) de las películas que se produjeron para su estudio en esta tesis. Este parámetro es necesario para evaluar la velocidad de crecimiento (nm/seg) de las películas. El espesor de las películas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_w\text{O}_2$  sobre vidrio se determinó usando el método perfilométrico y el método de Manificier, [53]. El método de Manificier consiste en calcular el espesor de la película a partir de su espectro de transmitancia haciendo uso de ciertas relaciones, además con dicho método se obtiene, el índice de refracción y el coeficiente de absorción de la película, una mayor discusión se presenta en la siguiente sección.

En el caso del método perfilométrico se utilizó un perfilómetro marca Sloan: 2 Dek-Tak PIA que se encuentra instalado en el laboratorio piloto de celdas solares del Departamento de Ingeniería Eléctrica del CINVESTAV-IPN. El método perfilométrico consiste, en que la punta de la aguja del perfilómetro barre la superficie de la película en donde se ha formado un escalón. A su vez, un piezoeléctrico traduce los cambios de presión en una señal eléctrica, esa señal se puede amplificar y finalmente graficar. Con el escalón o corte en la película podemos medir su espesor.

#### III 3 2 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

Las caracterizaciones relacionadas con las propiedades ópticas básicas de las películas delgadas tales como espesor  $h$ , índice de refracción  $n$  y coeficiente de absorción  $\alpha$ , se obtuvieron a partir de los espectros de transmitancia de las muestras preparadas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_w\text{O}_2$  sobre sustrato de vidrio, utilizando como se ha mencionado el método de Manificier. Este método funciona para películas semitransparentes de un solo compuesto y es aplicable a las películas depositadas sobre sustratos de vidrio. En el caso de materiales opacos, como es el caso de las películas depositadas sobre sustratos de acero inoxidable, se utiliza la metodología de Duffie y Beckman, [1], en donde a partir del espectro de reflectancia  $\rho(\lambda)$ , se obtiene el valor de la absorptancia total  $\alpha$  de la muestra.

El método de Manificier se aplica para películas en la región de absorción débil y dicho método consiste en que, a partir de las mediciones de transmitancia en función de la longitud de onda  $\lambda$  es posible determinar por cálculos sencillos el espesor  $h$ , el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de absorción  $\alpha$ , de las películas delgadas preparadas. El método se basa en considerar los máximos y mínimos de las curvas de transmitancia  $T_{\text{máx}}$  y  $T_{\text{mín}}$  respectivamente, como funciones continuas de la longitud de onda, para una incidencia

normal de la luz sobre el sistema sustrato-película. De acuerdo a esta situación el espesor de la película  $h$ , el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de absorción  $\alpha_1$ , están resumidas en las ecuaciones de (III 1) a (III 6), considerándose que este método presenta aproximadamente un  $\pm 5\%$  de error.

Estas ecuaciones son las siguientes

$$h = \frac{M\lambda_1\lambda_2}{2(n(\lambda_1)\lambda_2 + n(\lambda_2)\lambda_1)} \quad (III.1)$$

$$n(\lambda) = [N + (N^2 - n_0^2 n_1^2)^{1/2}]^{1/2} \quad (III.2)$$

y

$$N = \frac{n_0^2 + n_1^2}{2} + \frac{2n_0 n_1 (T_{max} - T_{min})}{T_{max} T_{min}} \quad (III.3)$$

Donde

$h$  espesor de la película depositada en el sustrato.

$n_0$  índice de refracción del aire.

$n_1$  índice de refracción del sustrato.

$M$  número de oscilaciones entre máximos consecutivos;  $\lambda_1$ ,  $n(\lambda_1)$  y  $\lambda_2$ ,  $n(\lambda_2)$  corresponden a sus longitudes de onda e índices de refracción respectivamente.

Donde  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  que se encuentran en la región del espectro visible

Para determinar el coeficiente de absorción  $\alpha_1$  se utilizó la expresión:

$$\alpha_1 = \frac{\ln(\tau)}{h} \quad (III.4)$$

donde  $\tau$  es la transmisión en la película y se calcula de acuerdo a la siguiente expresión.

$$\tau = \frac{C_1 \left[ 1 + \left( \frac{T_{max}}{T_{min}} \right)^{1/2} \right]}{C_2 \left[ 1 + \left( \frac{T_{max}}{T_{min}} \right)^{1/2} \right]} \quad (III.5)$$

Donde  $C_1$  y  $C_2$  se calcula de las siguientes expresiones

$$C_1 = (n + n_0)(n_1 + n) \quad \text{y} \quad C_2 = (n - n_0)(n_1 - n) \quad (\text{III } 6)$$

Para el caso de las películas de óxido de cobalto, y el conjunto de películas de óxido de cobalto con películas protectoras de óxido de titanio en sustrato de acero inoxidable se determinó la absorbancia como se ha mencionado a partir de su espectro de reflectancia según la Metodología de Duffie y Beckman [1], que se discute en detalle en la sección 1.4

Para las películas de óxido de cobalto recubiertas con películas protectoras de óxido de titanio sobre sustrato de acero inoxidable, una propiedad importante de medir fue la emisividad térmica  $\epsilon$ , la cual se determinó utilizando un emisómetro de la marca Devices and Services Co, modelo AE. La fotografía del emisómetro utilizado se muestra en la fig. (III 3). La determinación de  $\epsilon$  se realizó a una temperatura de 80°C de las muestras y es una temperatura que normalmente se usa como estándar. Inicialmente se calibra el emisómetro con la ayuda de dos placas metálicas estándar, una es de aluminio pulido y la otra de aluminio recubierto con una pintura negra, Nextel de la compañía 3M. Estas placas se colocan en cada lado de la superficie disipadora. El detector del emisómetro es un bolómetro que mide y traduce a voltaje la señal del coeficiente de emisión del material. Una relación de voltajes medidos de la muestra y el patrón, multiplicada por una constante que proporciona el fabricante determina la emisividad de la muestra. Este valor es válido para un intervalo de longitudes de onda entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ .

Para la determinación de la transmitancia y reflectancia se usó el espectrofotómetro UV-NIR marca Varian 5E, instalado en el Departamento de Procesos e Hidráulica (IPH, CBI) de la UAM Iztapalapa. El rango de longitudes de onda usadas fue:  $200 \leq \lambda \leq 2500 \text{ nm}$ . Para mayor detalle sobre el funcionamiento de este espectrofotómetro véase el Apéndice A.

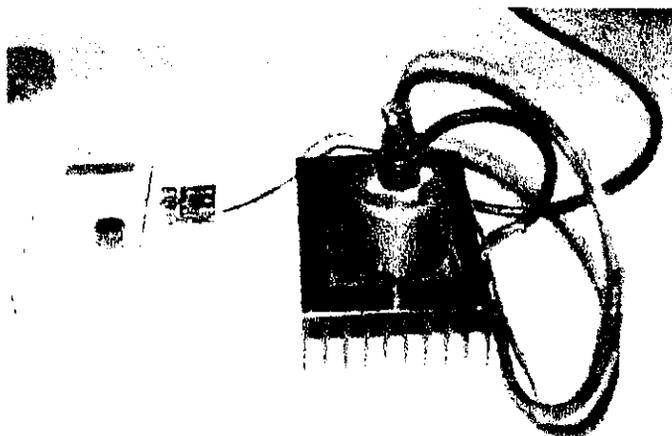


Figura (III.3) Fotografía del emisómetro Devices and Services Co.

### III.3.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS DE ORIGEN NUCLEAR (TAON)

La determinación de la composición elemental de las películas  $\text{Co}_x\text{O}_y$  y  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , es decir, obtener los valores de  $x$ ,  $y$ ,  $w$ ,  $z$  es crucial para una caracterización completa de las muestras. Estas determinaciones se realizaron con una técnica de origen nuclear usando un acelerador de partículas. Estas técnicas en el idioma inglés se les conoce con las siglas: "IBA" (Ion Beam Analysis) y se empezaron a establecer a principios de la década de los 70. A estas técnicas en el idioma español se les ha denominado con las siglas "TAON" que significa Técnicas Analíticas de Origen Nuclear, [51].

Las TAON consiste en bombardear una muestra en una área pequeña ( $\approx 1\text{mm}^2$ ) con un haz monoenergético de iones ( $^1\text{H}^+$ ,  $^2\text{H}^+$ ,  $^4\text{He}^+$ , etc.) con energías de MeV/uam. La interacción del haz con los átomos y núcleos de la muestra pueda dar origen a emisión de radiación ionizante debido a la producción de reacciones nucleares, choques elásticos, producción de rayos X, rayos gamma, etc. La figura III.4 resume en forma esquemática algunos de los fenómenos que pueden ocurrir por el bombardeo de muestras.

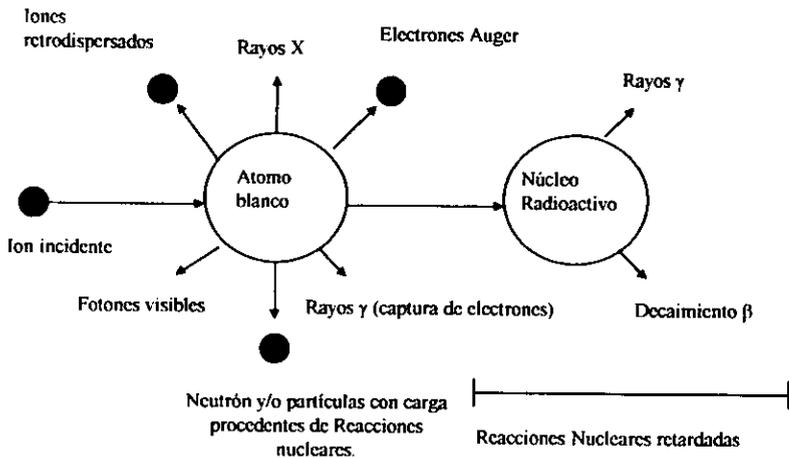


Figura (III.4) Algunos fenómenos que pueden ocurrir cuando un ion energético interactúa con un átomo.

La Figura III.5 muestra en forma esquemática el arreglo experimental de los equipos asociados en un experimento típico en la que se utilizan TAON para el análisis de materiales.

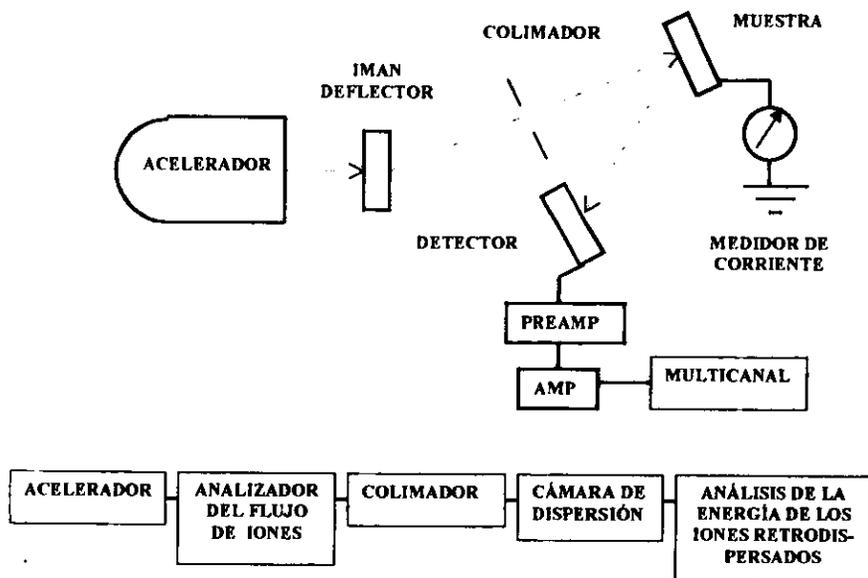


Figura (III.5) Esquema de un experimento de TAO para el análisis de materiales.

La radiación originada después del bombardeo de iones en la muestra puede incidir en detectores especiales que da origen a pulsos eléctricos cuya amplitud es del orden de algunos milivoltios. Los detectores tienen asociados módulos electrónicos y sistemas multicanales para clasificar los pulsos por su máximo voltaje. Estos módulos electrónicos son un preamplificador y un amplificador lineal de pulsos y las ganancias de estos es tal que pueden amplificar los pulsos de salida de los detectores a amplitudes máximas de 10 voltios. Estos pulsos son clasificados por su amplitud en un sistema multicanal, que consiste de una tarjeta electrónica que se instala en una computadora personal. Esta información constituye un espectro de altura de pulsos y se convierte en un espectro de energía cuando en el eje horizontal se calibra en energía. Los espectros se graban como archivos en discos magnéticos y posteriormente son analizados con algún programa de computo para deducir la composición elemental de las muestras bombardeadas.

El nombre específico de la TAO esta asociada la particularidad del detector específico que se use para detectar la radiación producida por el bombardeo de la muestra. Algunos nombres de estas técnicas son

- 1) Retrodispersión elástica de iones y las siglas en ingles son "RBS" que proviene de "Rutherford Backscattering".
- 2) Fluorescencia de rayos-X inducidos por partículas cargadas y las siglas en ingles es "PIXE" que proviene de "Particle Induced X-ray Energy".
- 3) Reacciones nucleares.
- 4) Reacciones nucleares resonantes.

5) Espectrometría de masas con aceleradores, etc

Algunas de las características de las TAON son las siguientes:

- A) Son técnicas multielementales, es decir de un solo bombardeo se pueden determinar varios elementos
- B) Son técnicas no destructivas en el sentido de que las muestras bombardeadas se pueden usar en otro tipo de análisis
- C) Estas técnicas se consideran absolutas en el sentido que para la identificación y determinación de las concentraciones de los elementos de la muestra no se requiere de uso de materiales estándares
- D) Se pueden determinar los espesores de películas delgadas.
- E) El tiempo de generar un espectro de energías son relativamente cortos, los cuales típicamente son de 10 minutos o menos. También el tiempo de análisis de los espectros de energía de las muestras también son del mismo orden del tiempo empleado en capturarlos. Esto permite el análisis masivo de muestras.
- F) Se puede obtener el perfil de la concentración de los elementos en la muestra, etc

La figura III.6 muestra en forma esquemática el arreglo experimental típico del bombardeo de una muestra que representa "una película delgada" y nos sirve para definir los parámetros involucrados representados en la ecuación III.7 que es básica en el empleo de las TAON.

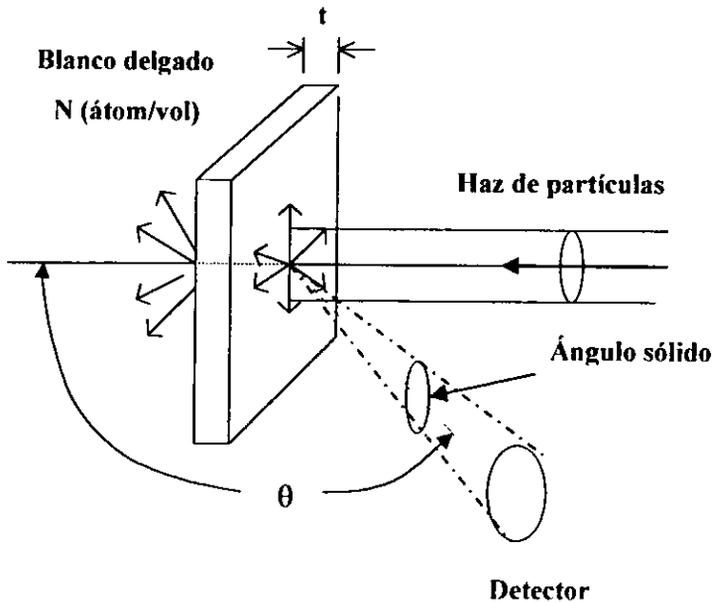


Figura (III.6) Esquema de un experimento de dispersión que muestra el concepto de la sección diferencial de impacto (differential scattering cross section).

$$\vec{F}_{12} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r^2} \right) \hat{r} \quad (\text{III } 9)$$

siendo  $r$  la distancia entre las dos partículas y  $\hat{r}$  vector unitario

Obviamente en la colisión el proyectil disminuye su energía principalmente debido a que le transmite parte de su momento al núcleo del blanco.

Un resumen de los parámetros que se utilizan para el análisis de materiales por la técnica "RBS" son:

- 1) La sección de Rutherford descrito por la ecuación (III 8)
- 2) El factor cinemático  $K = K(M_1, M_2, \theta)$ . Este factor se deduce usando las leyes de conservación de energía y momento para una colisión elástica entre un proyectil de masa  $M_1$ , con velocidad constante  $v_0$  y energía  $E_0$  y un blanco atómico de masa  $M_2$ , que inicialmente se encuentra en reposo. Dicho factor se describe analíticamente por la ecuación III. 10.

$$K_{M_1} = \frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{M_1 \cos \theta + (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{III } 10)$$

3) El frenamiento de los iones incidente por la pérdida de energía por la interacción con los electrones de la muestra. Esta interacción en la literatura se le conoce como "potencia de frenamiento" y fue Bohr el primero que dio una explicación física de este fenómeno. La potencia de frenamiento hace posible que usando RBS se pueda obtener información del perfil de concentraciones de los elementos dentro de la muestra.

4) La dispersión estadística en energía tanto de los iones incidentes como la de los iones dispersados por los núcleos de la muestra. Este fenómeno se le conoce en el idioma inglés como "straggling".

La disponibilidad actual del uso de computadoras personales, las cuales son muy versátiles y poderosas para la manipulación de grandes cantidades de datos, ha favorecido al desarrollo de programas de computo para calcular rápidamente los parámetros involucrados en el análisis de muestras por la técnica de RBS

Existen programas comerciales desarrollados para el análisis materiales usando RBS y que se pueden comprar. Uno de estos programas se le denomina "RUMP" y es muy comúnmente usado [55, 56]. El programa "RUMP" fue el que se utilizó para el análisis de las muestras que se estudiaron en esta tesis. Este programa usa la sección de Rutherford, pero también se pueden incorporar secciones no descritas por esta fórmula, las cuales se incluyen en forma de tablas.

El análisis de las muestras consiste en comparar el espectro experimental de los iones retrodispersados por los núcleos de la muestra bombardeada y compararlos con un espectro calculado por el programa RUMP. Cuando coinciden estos dos espectros, se obtienen las concentraciones de los elementos en la muestra y además el perfil de estos elementos.

En esta tesis se uso para el análisis de la muestra el acelerador Van de Graaff de 5.5 MV del

Instituto de Física de la UNAM. Se utilizaron para el bombardeo de las muestras partículas de  ${}^4\text{He}^+$  con energía de 2.6 MeV y las energías de las partículas retrodispersadas se midieron con un detector de barrera superficial puesto a un ángulo de dispersión  $\theta \approx 170^\circ$ . Es importante señalar que la interacción de las partículas  $\alpha$  con los núcleos de oxígeno a estas energías no es descrito por la sección de Rutherford, y para el análisis de los espectros se usaron las secciones transversales experimentales para la dispersión elástica de las partículas  $\alpha$  con los núcleos de oxígeno. La ventaja de haber usado partículas  $\alpha$  de energía de 2.6 MeV es que la sección transversal para las colisiones con los núcleos de oxígeno es aproximadamente 1.35 veces mayor comparado con la sección de Rutherford y lo anterior hace posible la determinación de oxígeno con mayor sensibilidad.

En el capítulo IV se presentan algunos ejemplos típicos y sus simulaciones usando el programa RUMP, así también como una tabla con los resultados de estos análisis.

### III 3 4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Con la finalidad de determinar la topografía de las películas preparadas, se utilizó el microscopio electrónico de barrido marca Carl Zeiss DSM 940 instalado en la UAM-I, en donde se obtuvieron las fotografías de las muestras bajo los siguientes parámetros: la distancia del ocular del microscopio a la muestra es de 13 mm y con un voltaje de aceleración de los electrones de 30 keV. Dichas fotografías se presentan en el capítulo IV.

La abreviatura SEM viene de la palabra en inglés "Scanning Electron Microscope". Lo que hace el microscopio electrónico de barrido, es barrer la superficie que se quiere observar con un haz enfocado de electrones. Los electrones esparcidos por la muestra se detectan, luego se amplifica la señal eléctrica y con ella se modula la brillantez en una pantalla de cinescopio. De esta manera, se construye un retrato amplificado de la topografía de la muestra. La amplificación se puede variar cambiando el tamaño del área barrida y la energía de los electrones. La amplificación para las muestras en acero inoxidable es de 1000X y para las muestras en vidrio de 3000X.

### III 3 5 RESUMEN DE LAS PELÍCULAS PREPARADAS PARA SER CARACTERIZADAS

En la tabla III.1 se presenta un resumen de las películas de óxido de cobalto y óxido de titanio, así como el conjunto de películas de óxido de cobalto recubiertas con películas protectoras de óxido de titanio sobre vidrio, también películas de óxido de cobalto y el conjunto de películas de óxido de cobalto recubierto con películas protectoras de óxido de titanio sobre acero inoxidable. Un total de 29 películas fueron preparadas con diferente número de ciclos y también a algunas se les sometió a tratamientos térmicos a una temperatura de 400 °C por los periodos de tiempo indicados en dicha tabla. Los resultados de sus mediciones se presentan en el Capítulo IV, los parámetros a medir son:

$h$  espesor lineal,

$n$  índice de refracción,

$\alpha_1$  coeficiente de absorción,

$\alpha$  absorptividad

$\epsilon$  emisividad

$\tau$  transmitancia

$\rho$  reflectividad

La notación para la caracterización no óptica de la película son:

RBS (retrodispersión de Rutherford) para determinar la composición elemental de las películas

y SEM (microscopía electrónica de barrido) para determinar la topografía de las películas.

En la notación del capítulo IV se usará el término una inmersión o un recubrimiento, que se sobreentiende, corresponden a un ciclo.

Tabla (III.1) Muestras elaboradas por la técnica sol-gel listas para su caracterización

SUSTRATO	No. DE INMERSIONES	TRATAMIENTO TERMICO (400°C)	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS								
			CINVESTALIPN			UAM-I				BUNAM	
			PERILOMETRIA	τ		ρ		ε	SEM	RBS	
				h	n	α	α				
VIDRIO	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	7 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO	
VIDRIO	2 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO	
VIDRIO	3Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO	
VIDRIO	5 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	SI	SI	SI	SI	NO	NO	NO	NO	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	SI	
VIDRIO	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 hrs	NO	NO	NO	NO	NO	NO	SI	SI	
ACERO INOX	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	NO	NO	NO	NO	SI	SI	NO	NO	
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 hrs	NO	NO	NO	NO	SI	SI	NO	NO	

Tabla (III.1) (Continuación) Muestras elaboradas por la técnica sol-gel listas para su caracterización.

SUSTRATO	No. DE INMERSIONES	TRATAMIENTO TÉRMICO (400°C)	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS									
			CINVESTAV IPN	UAM-I					EFUNAM			
				PERFILOMETRIA	τ			ρ		ε	SEM	RBS
					h	h	n					
ACERO INOX	7 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	NO		
ACERO INOX	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	NO		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	7 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	NO		
ACERO INOX	3 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	NO		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	7 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		
ACERO INOX	5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 h	NO	NO	NO	NO	SI	SI	SI	SI		

Falta

pag 57

Cap

IV

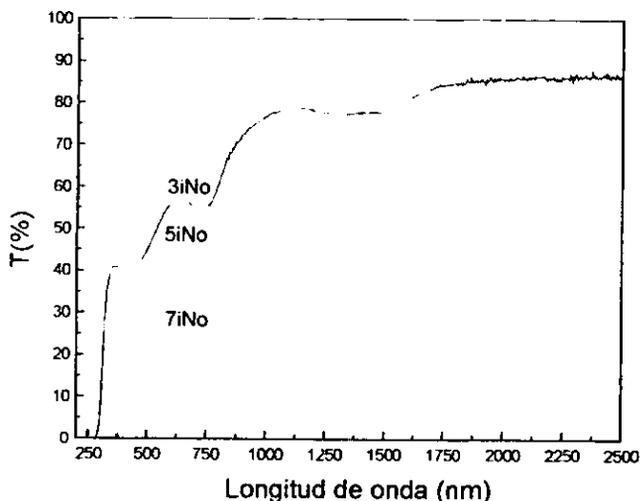


Figura (IV.1) Espectro de transmitancia para 3, 5 y 7 inmersiones de películas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre sustrato de vidrio, usando como precursor compuesto de nitrato.

En la tabla IV.1 se presentan los valores para el índice de refracción  $n$ , el espesor  $h$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha_1$  de las películas depositadas, en el rango de  $\lambda$  (que es importante para aplicaciones fototérmicas) Estos valores se obtuvieron a partir del espectro de transmitancia de la Fig. (IV.1) en donde se aplicó la metodología de Manificier (ver Capítulo III) Los cálculos del espesor de estas películas obtenidos por el método de Manificier, se compararon en la Tabla IV.1 con los valores obtenidos por el método de perfilometría (los valores entre paréntesis) Puede observarse que los valores de los espesores obtenidos varían dependiendo el método utilizado, debido entre otras causas al grado de error asociado a cada método.

Tabla IV.1

Se muestran los valores obtenidos para el espesor  $h$ , el índice de refracción  $n$  y el coeficiente de absorción  $\alpha_1$  para las películas con 3, 5 y 7 recubrimientos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre vidrio.

Número de recubrimientos de $\text{Co}_3\text{O}_4$	$n$ ( $500\text{nm} < \lambda < 750\text{nm}$ )	$h$ (nm) + 5%	$\alpha_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) $\times 10^4$ ( $500\text{nm} < \lambda < 750\text{nm}$ )
3	2.33 2.14	185 (83)	2.3044 3.6711
5	2.59 2.39	163 (110)	2.8417 4.7284
7	2.88 2.72	138 (229)	3.6577-5.7118

De la Tabla (IV.1) se observa que el índice de refracción de la película se incrementa con el

número de inmersiones y el coeficiente de absorción de la película es alto ( $\sim 10^4$ ), también, se incrementa el espesor de la película con el número de inmersiones cuando se aplica el método perfilométrico. La diferencia de los valores del espesor de la película obtenidos por los dos métodos se puede explicar porque el método de Manificier se aplica, a películas semitransparentes, lo cual no es totalmente cierto para el caso de las películas de óxido de cobalto. De cualquier manera, por no haber resultados publicados de las propiedades ópticas de este tipo de óxidos en películas preparadas por sol-gel, por lo cual no fue posible comparar los resultados obtenidos en esta tesis, con experiencias de otros autores. Sin embargo los valores que se reportan en la Tabla IV.1 pueden ser de importancia en el desarrollo de materiales producidos por el método sol-gel, los cuales potencialmente pueden tener aplicaciones diversas, tales como catálisis, detección de gases de combustión interna, películas fototérmicas, etc., [59, 60].

La fig. (IV.2) muestra la variación del índice de refracción con respecto a la longitud de onda para muestras con 3, 5 y 7 inmersiones de óxido de cobalto sobre vidrio.

De la fig (IV.2) se observa como ya se menciona que aumenta el índice de refracción con el número de inmersiones, debido a que para mayor número de capas de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , la película es menos transparente (opaca), es importante señalar que el coeficiente de absorción aumenta apreciablemente con el número de recubrimientos. También puede observarse en la misma figura que la dependencia de  $n \cdot n(\lambda)$  disminuye lentamente cuando  $\lambda$  aumenta de 400 nm a 800 nm.

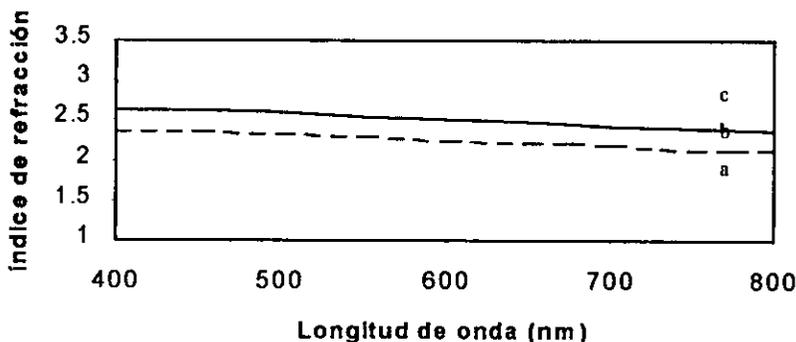


Figura (IV.2) Muestra la variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para muestras con: ( a ) 3, ( b ) 5 y ( c ) 7 recubrimientos de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , sobre vidrio.

#### IV.1.1.2 PELÍCULAS DE OXIDO DE TITANIO

Las propiedades ópticas de óxido de titanio sobre sustrato de vidrio no son muy relevantes, desde el punto de vista de la preparación de materiales absorbentes selectivos en captadores solares. Sin embargo, este óxido, se estudia como material transparente y protector de películas absorbentes debido a su alta dureza y también su alta resistencia a la

corrosión

Las películas de óxido de titanio sobre vidrio se prepararon con 1, 2, 3 y 5 ciclos de inmersión. Los espectros de transmitancia de esas muestras se presentan en la Fig. (IV.3). Con base en tales espectros, se observa que la transmitancia en el espectro solar alcanza valores entre 65% al 78% dependiendo del número de recubrimientos. Esto confirma la buena transparencia de los óxidos de titanio en el espectro de energía solar, lo cual lo hace aceptable como material protector [61].

De la Fig (IV 3) se observa, que conforme aumenta el número de recubrimientos se establece una tendencia de incremento en el número de máximos y mínimos debido al fenómeno de interferencia.

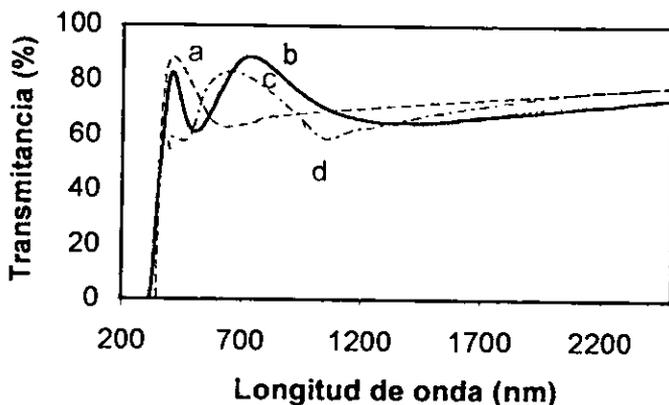


Figura (IV.3) Espectros de transmitancia para películas de óxido de titanio sobre vidrio para diferente número de inmersiones ni: (a) 1i, (b) 2i, (c) 3i, d) 5i.

Las propiedades ópticas básicas de las películas protectoras semitransparentes de  $Ti_2O_3$ , sobre vidrio, se calcularon en forma similar a como se obtuvieron las caracterizaciones de las películas de óxido de cobalto usando la metodología de Manificier. En la Tabla IV.2 se resumen los resultados de las propiedades ópticas obtenidas para estas películas.

Tabla IV.2

Se muestra los valores obtenidos para películas de óxido de titanio sobre vidrio del índice de refracción  $n$ , espesor  $h$ , y el coeficiente de absorción  $\alpha$  en el rango de longitudes de onda  $500 < \lambda < 700$  nm. para películas preparadas con: 2, 3 y 5 inmersiones. Los valores de dentro de los paréntesis fueron medidos por el método de profilometría.

Número de recubrimientos de $Ti_2O_3$	$n$ ( $500 < \lambda < 700$ nm)	$h$ (nm) ± 5%	$\alpha_1$ ( $cm^{-1}$ ) $\times 10^3$ ( $500 < \lambda < 700$ nm)
2	2.36-2.25	340 (315)*	7.1-8.3
3	2.37-2.26	430 (425)*	11.4-25.0
5	2.38-2.27	490 (480)*	18.8-20.8

Uno de los resultados de nuestras mediciones es que los valores del índice de refracción de estas muestras cuando se comparan con los valores reportados en la literatura para la fase cristalina anatasa, que tiene la estequiometría  $TiO_2$ , son muy cercanos, [62, 63].

De la tabla (IV.2) se puede observar que para estas películas que el índice de refracción no cambia sustancialmente con el número de inmersiones. Sin embargo, tanto el espesor de la película y el coeficiente de absorción tienden a aumentar con el número de inmersiones. Cabe mencionar que el método de Manificier solo se puede utilizar cuando ocurren al menos dos máximos en el espectro de transmitancia, pero en el caso de solo una inmersión de óxido de titanio solo ocurre un máximo, por lo cual no se determinaron las propiedades ópticas para esta película.

Los cálculos del espesor de estas películas obtenidos por el método de Manificier, se compararon en la Tabla IV.2 con los valores obtenidos por el método de perfilometría (los valores entre paréntesis). Puede observarse que los valores de los espesores son similares con las determinaciones por los dos métodos.

La Fig. (IV.4) muestra la variación de los índices de refracción " $n$ " para 2, 3 y 5 inmersiones de películas de óxido de titanio sobre vidrio en función de la longitud de onda. Puede observarse de esta figura que la variación de " $n$ " para  $\lambda > 550$  nm, " $n$ " es casi constante. Otra observación es que " $n$ " es mayor para películas con más inmersiones.

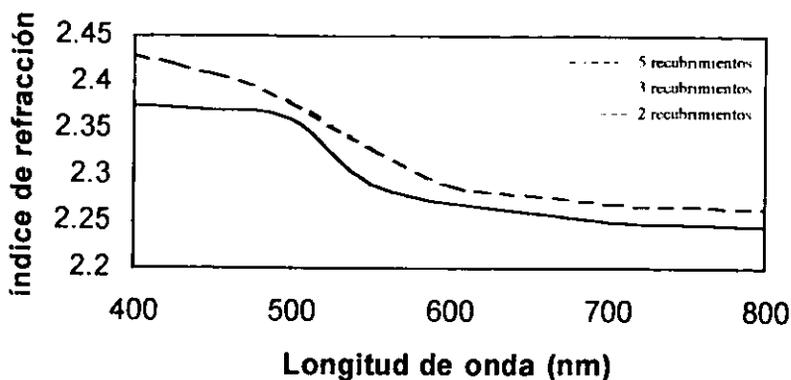


Figura (IV.4) Muestra la variación del índice de refracción respecto a la longitud de onda para muestras con 2, 3 y 5 recubrimientos de  $Ti_2O_3$  sobre vidrio.

#### IV.1.1.3 PELÍCULAS DE OXIDO DE COBALTO CON PELÍCULAS PROTECTORAS DE OXIDO DE TITANIO.

En esta sección se muestran los espectros de transmitancia óptica en el caso de muestras oxido de cobalto con películas protectoras de oxido de titanio. Las propiedades ópticas de este tipo de películas mixtas no se pueden obtener con el método de Manificier, ya que esta técnica es solo aplicable a películas de un solo tipo de oxido.

La figura IV 5 muestra el espectro de transmitancia para películas de oxido de cobalto producidas con 5 inmersiones y con 1 película protectora de oxido de titanio en vidrio para 0 y 70 h de tratamiento térmico. A partir los espectros de transmitancia fueron estudiados los efectos de tratamiento térmico a  $400^{\circ}C$  durante 70 h, 20 h y sin ningún tratamiento (0 horas). El espectro de transmitancia para 20 h de tratamiento es idéntico a cuando no se hizo ningún tratamiento y por esta razón no se gráfico en las figuras IV 5 y IV 6.

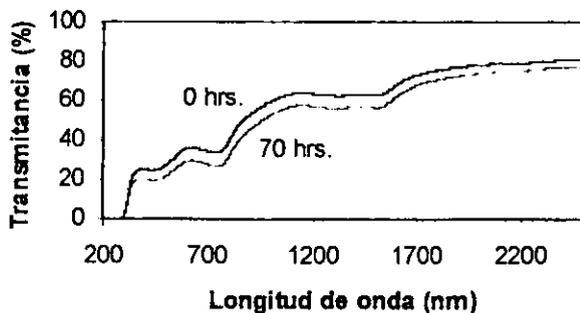


Figura (IV.5) Espectro de transmitancia para muestras con 5 recubrimientos de óxido de cobalto y 1 película protectora de óxido de titanio en vidrio. El espectro se midió para la película sin tratamiento térmico (0 horas) y con tratamiento térmico a 400°C por un lapso de 70 horas.

La figura IV 6 muestra el espectro de transmitancia para 5 películas de óxido de cobalto con 3 películas protectoras de óxido de titanio en vidrio. Las películas de óxido de cobalto también se produjeron con 5 inmersiones (como en el caso anterior) pero lo nuevo es que la película protectora de óxido de titanio se produjo con 3 inmersiones. El tratamiento térmico fue similar al estudio de las películas que se muestran en la figura IV.5.

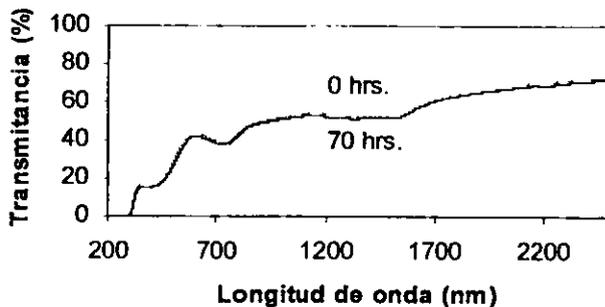


Figura (IV.6) Espectro de transmitancia para muestras con 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio sobre 5 recubrimientos de óxido de cobalto en vidrio, para 0 y 70 h de tratamiento térmico a 400°C.

En un análisis comparativo de los resultados mostrados en las figuras IV.5 y IV.6 para películas de óxido de cobalto recubiertas con 1 y 3 películas protectoras de óxido de titanio se pueden observar las siguientes tendencias

- a) Cuando las 5 películas de óxido de cobalto se recubren con 1 inmersión de óxido de titanio el efecto de tratamiento térmico se observa una relativa variación para 0 y 70h disminuyendo la transmitancia para 70h por lo cual se espera que su absorbancia aumente al aplicar a la muestra tratamiento térmico
- b) Para el caso de películas protectoras de óxido de titanio con 3 inmersiones, el efecto de tratamiento térmico no produce variación en la transmitancia lo cual implica que casi no cambia su absorbancia cuando se aplica tratamiento térmico a la muestra.
- c) Por lo anterior se podría concluir que para aplicaciones de energía solar la mejor opción es producir películas protectoras con una 1 inmersión de óxido de titanio y someter el sistema óxido de titanio/ óxido de cobalto/vidrio a un proceso térmico. Dado que este sistema tiene una mayor absorbancia comparada con el sistema de 3 películas protectoras de óxido de titanio

#### **IV.1.2 SUSTRATO DE ACERO INOXIDABLE**

La meta más importante de las investigaciones en esta tesis es la posible aplicación de las películas de óxido de cobalto depositadas sobre acero inoxidable en aplicaciones de energía solar. Debido a la dureza de las películas de óxido de titanio y su resistencia a la corrosión, su función es proteger a las películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable

Las propiedades ópticas que nos interesa determinar para el caso de sustrato de acero inoxidable son la absorbancia total  $\alpha$  y la emisividad térmica  $\epsilon$ . La absorbancia total  $\alpha$  de estas películas se deduce de un análisis de los espectros de reflectancia según la metodología de Duffie y Beckman [1], la cual se deduce de la ecuación 1.12, la emisividad térmica  $\epsilon$  se calcula utilizando un emisómetro, (véase cap III) La determinación de  $\alpha$  y  $\epsilon$  también se reporta en esta sección cuando las películas no tienen tratamiento térmico y cuando son sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 400°C en periodos de 20 y 70 h

##### **IV.1.2.1 PELÍCULAS DE ÓXIDO DE COBALTO**

En la Fig. (IV.7) se muestra los espectros de reflectancia para películas de óxido de cobalto sobre sustrato de acero inoxidable para películas producidas por diferente número de inmersiones (recubrimiento) b) 3 recubrimientos, c) 5 recubrimientos, d) 7 recubrimientos El espectro a) es el espectro del sustrato, es decir 0 recubrimientos

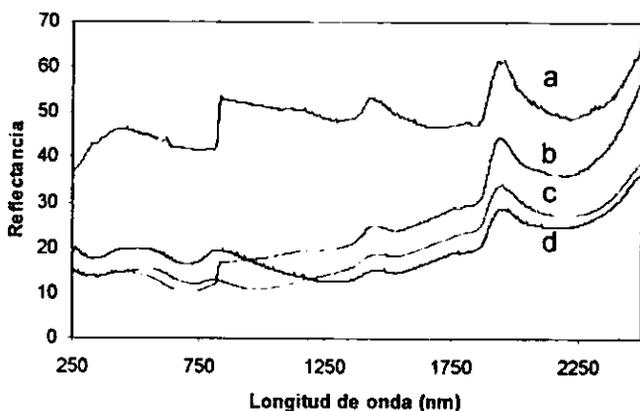


Figura (IV.7) Espectros de reflectancia para a) 0, b) 3, c) 5 y d) 7 recubrimientos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , sobre acero inoxidable.

En la Fig. (IV.8) se muestra el efecto de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  por un periodo de 70 h sobre los espectros de reflectancia  $\rho$  para las películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable producidas con el siguiente número de inmersiones: a) 3, b) 5 y c) 7.

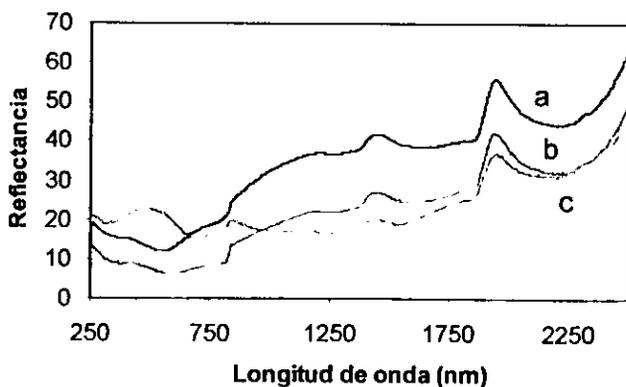


Figura (IV.8) Efecto del tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  durante 70 horas para películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable producidas por el siguiente número de recubrimientos: a) 3, b) 5 y c) 7

A partir de los espectros de reflectancia Figs (IV 7 y IV 8) y aplicando la metodología de Duffie y Beckman basada en la relación (I 12) se obtiene el valor de la absorptancia total  $\alpha$ , para las muestras de las películas analizadas.

Un resultado que se encontró, fue que los espectros de reflectancia para 20 h de tratamiento térmico son semejantes a 70 h, por lo cual no se incluyen

La emisividad térmica  $\epsilon$  para estas películas se midió usando el emisómetro fabricado por la compañía "Devices and Services Co" y cuya metodología se mencionó en el Capítulo III

Un resumen de los resultados experimentales sobre las propiedades ópticas de estas películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable se presentan en la Tabla IV.3. La selectividad  $S = \alpha/\epsilon$ , se definió en la sección I.6. Los parámetros con los que se prepararon las películas también se indican en esta tabla

**Tabla IV.3**

**Resumen sobre las mediciones de las propiedades ópticas de la absorptancia total  $\alpha$ , emisividad térmica  $\epsilon$  y selectividad  $S$ , para películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable.**

**En esta tabla se indica el número de recubrimientos usados para producir estas películas así como los periodos de tratamiento térmico a 400°C a los cuales las películas fueron tratadas.**

Tiempo de tratamiento térmico (hrs)	3 recubrimientos de $\text{Co}_3\text{O}_4$			5 recubrimientos de $\text{Co}_3\text{O}_4$			7 recubrimientos de $\text{Co}_3\text{O}_4$		
	$\alpha$	$\epsilon$	$S = \alpha/\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$	$S = \alpha/\epsilon$	$\alpha$	$\epsilon$	$S = \alpha/\epsilon$
	$\pm 0.005$	$\pm 0.005$		$\pm 0.005$	$\pm 0.005$		$\pm 0.005$	$\pm 0.005$	
0	0.75	0.13	$5.92 \pm 0.26$	0.79	0.13	$6.07 \pm 0.27$	0.79	0.14	$5.64 \pm 0.24$
20	0.73	0.14	$5.36 \pm 0.21$	0.76	0.14	$5.43 \pm 0.23$	0.76	0.15	$5.07 \pm 0.20$
70	0.73	0.14	$5.36 \pm 0.21$	0.76	0.14	$5.43 \pm 0.23$	0.76	0.15	$5.07 \pm 0.20$

De la tabla IV.3 se observa que el mejor valor de selectividad para las películas se obtiene para 5 recubrimientos de óxido de cobalto, tanto para las muestras con ó sin tratamiento térmico. Por lo tanto se eligieron las muestras con películas de 5 inmersiones de óxido de cobalto para poner películas protectoras de óxido de titanio y dicho estudio se presenta a continuación.

#### IV.1.2.2 CONJUNTO DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO Y ÓXIDO DE COBALTO SOBRE ACERO INOXIDABLE.

Las muestras de películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable recubiertas con un óxido protector de titanio, son materiales que pueden utilizarse potencialmente con buenos resultados en la conversión fototérmica de energía solar, por lo que éstas muestras son caracterizadas con un mayor interés en ésta tesis.

Los resultados de las caracterizaciones de películas de óxido de cobalto que se reportó en la sección anterior, se dedujo que las películas de 5 inmersiones son las que tienen las mejores propiedades ópticas para usarse en esta aplicación de energía solar. Por lo tanto este tipo de

películas fueron seleccionadas para recubrirlas con películas protectoras de óxido de titanio y realizar además otras caracterizaciones.

En la fig. IV 9 se presentan los espectros de reflectancia total  $\rho$  para películas de óxido de cobalto de 5 inmersiones a las cuales se les ponen películas protectoras de óxido de titanio con: c) 3 inmersiones, b) 1 inmersión y a) 0 inmersiones, i, e, sin película protectora y sin tratamiento térmico

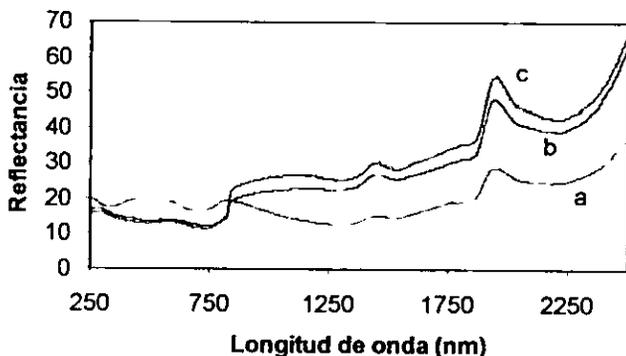
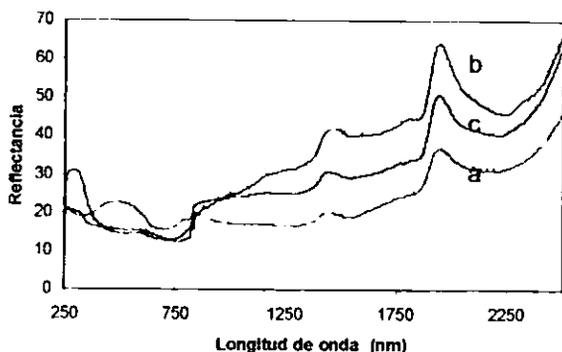


Figura (IV.9) Los espectros de reflectancia total  $\rho$  para películas de óxido de cobalto de 5 inmersiones a las cuales se les pone películas protectoras de óxido de titanio con: c) 3 inmersiones, b) 1 inmersión y a) 0 inmersiones, i, e, sin película protectora, sin tratamiento térmico

Puede observarse de la Fig. (IV.9) para valores de  $\lambda \geq 950$  nm que la reflectividad se incrementa con el número de recubrimiento protector, esta tendencia se invierte en forma más moderada para  $\lambda < 950$  nm, lo que conduce que la absorbancia total en el caso de la película de óxido de cobalto sin recubrimiento protector es mayor comparada con 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de cobalto, respectivamente, esto sin aplicar tratamiento térmico a las películas.

El efecto de tratamiento térmico a 400°C sobre el mismo tipo de películas que el caso anterior se presenta a en la Fig (IV.10) en donde se presentan los espectros de reflectancia total  $\rho$  Puede observarse que estos son similares a los espectros que se muestran en la fig. IV 9 En este caso las películas se les sometió tratamiento térmico a 400 °C por un periodo de 70 horas.



**Figura (IV.10)** Influencia del tratamiento térmico a 400°C por un lapso de 70 horas de películas de óxido de cobalto ( 5 inmersiones ) con películas protectoras de óxido de titanio con diferente número de inmersiones: c) 3 inmersiones, b) 1 inmersión y a) 0 inmersiones.

Si se comparan los espectros de las fig. IV.9 y fig. IV.10 la reflectancias son similares, por lo cual se observa que el tratamiento térmico no mejora notablemente esta propiedad. Lo mismo se puede decir de la absorbancia, lo que probablemente conduce a que los valores de la absorbancia y la emisividad del conjunto de películas, no cambian sustancialmente, si se aumenta, el número de recubrimientos protectores de óxido de titanio y el tiempo de tratamiento térmico.

A continuación se presentan los gráficos que muestran las variaciones en el comportamiento de la absorbancia total  $\alpha$  y la emisividad térmica  $\epsilon$ , de las muestras preparadas en acero inoxidable, para diferente número de recubrimientos de óxido de titanio y un tiempo de tratamiento térmico de 0, 20 y 70 h a 400°C.

La Fig. (IV 14) muestra la variación de la absorbancia total  $\alpha$ , con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio en películas de óxido de titanio (5 inmersiones sobre acero inoxidable) El efecto del tratamiento térmico a 400°C para diferentes tiempos, también, se reporta a continuación.

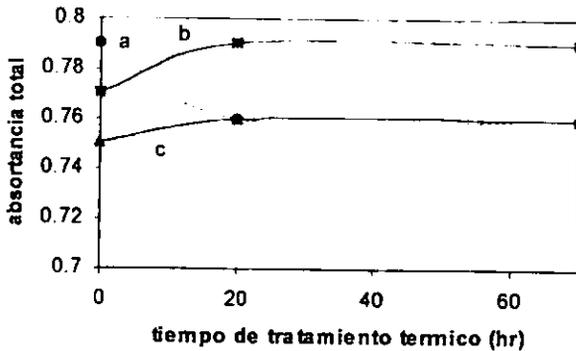


Figura (IV.11) Tendencia de la absortancia total  $\alpha$  en función del tratamiento térmico a 400°C para películas de óxido de cobalto (con 5 inmersiones) sobre acero inoxidable para diferentes recubrimientos de óxido de titanio: c) 3 recubrimientos, b) 1 recubrimiento, a) 0 recubrimientos

De la Fig (IV 11) se observa que cuando la película de óxido de cobalto no se recubre con óxido de titanio, la absortancia del material disminuye para 20 h de tratamiento térmico y esta se mantiene constante para tiempos mayores. En el caso de 1 recubrimiento protector, se observa que la absortancia aumenta para 20 h de tratamiento térmico y tiene la tendencia de mantenerse constante para tiempos mayores. Cuando se ponen 3 recubrimientos protectores el valor de la absortancia aumenta ligeramente para 20 horas de tratamiento y para tiempos mayores tiende a permanecer constante y con un valor similar para la absortancia que se tiene con un solo recubrimiento protector.

La Fig (IV.12) muestra la variación de la emisividad  $\epsilon$ , para películas de óxido de cobalto sobre acero, con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores de películas de óxido de titanio. El valor de  $\epsilon$  se presenta para tratamiento térmico de 0 h, 20 h y 70 h. Se puede observar en esta figura, que para las tres muestras se tiene la misma tendencia, es decir la emisividad aumenta para 20 horas de tratamiento y tiende a permanecer constante para tiempos mayores.

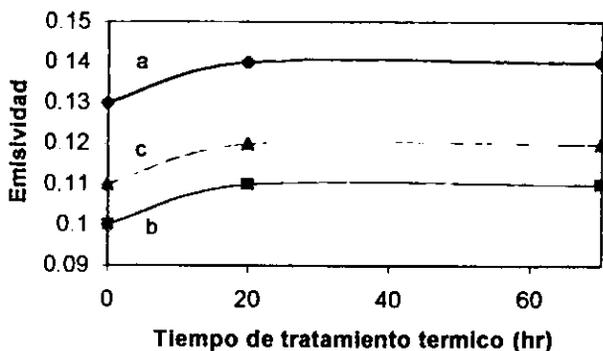


Figura (IV.12) Tendencia de la emisividad  $\epsilon$  en función del tratamiento térmico a 400°C para películas de óxido de cobalto (con 5 inmersiones) sobre acero inoxidable para diferentes recubrimientos de óxido de titanio: c) 3 recubrimientos, b) 1 recubrimiento, a) 0 recubrimientos

De las Figs IV 11 y IV.12 se observa que cuando se aplica tratamientos térmicos al conjunto de películas  $Ti_wO_x/Co_xO_y$ /acero inoxidable, se obtiene la mayor absorptancia total y la menor emisividad, en el caso de 1 recubrimiento protector de óxido de titanio.

Un resumen de las propiedades ópticas determinadas de las películas de óxido de cobalto con 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio sobre acero inoxidable se presentan en la tabla IV 4. Estos parámetros se determinaron en forma similar a como se describió la obtención de estos sin recubrimiento protector en la tabla IV 3.

Tabla IV.4

Variación de los parámetros ópticos: absorptancia total  $\alpha$ , emisividad térmica  $\epsilon$  y selectividad  $S$ , para películas de óxido de cobalto de 5 inmersiones sobre acero inoxidable. En esta tabla se indica las películas de óxido de titanio protectoras producidas por 3, 1 y 0 inmersiones. También se indica el estudio de estas películas cuando se someten a tratamiento térmico de 400°C por los periodos de tiempo indicado en horas.

Tiempo de tratamiento térmico (hrs)	0 recubrimientos de $Ti_wO_x$			1 recubrimiento de $Ti_wO_x$			3 recubrimientos de $Ti_wO_x$		
	$\alpha$ ±0.005	$\epsilon$ ±0.005	$S = \alpha/\epsilon$	$\alpha$ ±0.005	$\epsilon$ ±0.005	$S = \alpha/\epsilon$	$\alpha$ ±0.005	$\epsilon$ ±0.005	$S = \alpha/\epsilon$
0	0.79	0.13	6.07±0.27	0.77	0.10	7.70±0.43	0.75	0.11	6.82±0.35
20	0.76	0.14	5.43±0.23	0.79	0.11	7.18±0.37	0.76	0.12	6.33±0.30
70	0.76	0.14	5.43±0.23	0.79	0.11	7.18±0.37	0.76	0.12	6.33±0.30

Puede observarse a partir los resultados de la tabla IV 4 que las películas de óxido de cobalto con y sin recubrimiento de películas de óxido de titanio tienen una absorbancia,  $\alpha \approx 0.78$ . Este valor comparado con reportes de películas de óxido de cobalto preparadas por electrodeposición tiene un valor menor [64], lo cual para aplicaciones de energía solar serían mejor los materiales producidos por la última técnica. Sin embargo las películas producidas para su estudio en esta tesis tienen una emisividad muy baja ( $\epsilon \approx 0.12$ ) comparada con estos materiales producidos por electrodeposición [65]. Otro parámetro que define la posible calidad de estos materiales para aplicaciones de energía solar es la selectividad  $S$ . Dado que  $\epsilon$  está en el denominador de  $S$ , determina que la selectividad de las películas producidas por sol-gel tenga un valor  $S=6.5$  que es más alto que en algunos materiales electrodepositados [66], por lo que este valor es aceptable para aplicaciones energéticas.

Cabe señalar que en la literatura no se reporta estudios de los mecanismos de absorción de la energía solar para este tipo de óxidos de cobalto con películas protectoras de óxido de titanio sobre acero inoxidable. Obviamente es necesario una investigación más profunda para realizar conclusiones más contundentes, lo cual abre amplias posibilidades para investigaciones futuras sobre este campo.

## IV.2 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN ELEMENTAL DE LAS PELÍCULAS DE $CoxOy$ ,CON Y SIN PELÍCULAS PROTECTORAS DE $TiWOz$ POR LA TÉCNICA DE "RBS".

En el capítulo III se hizo una breve presentación de las TAON para el análisis de materiales usando un acelerador de partículas y se discutió con mayor detalle la técnica de Retrodispersión elástica de iones de  $^4He^+$ , también conocidas con las siglas "RBS".

El análisis RBS permite obtener además de las concentraciones atómicas de las muestras bombardeadas, el perfil de las concentraciones de los elementos que constituyen el material bombardeado, es decir, esto permite medir la concentración atómica dentro de la muestra a partir de la superficie de esta. Esta última propiedad de la técnica RBS es muy apreciada para los científicos de ciencias de materiales, ya que en el caso de análisis de películas permite determinar si las concentraciones de los elementos son homogéneas dentro de la película. También se puede determinar la interfaz película-sustrato. Cabe aclarar que la profundidad máxima a la cual se puede analizar una muestra es menor que el rango a la cual penetran los iones. Por ejemplo, para  $^4He^+$  de 2 MeV se pueden analizar muestras hasta una profundidad de  $\approx 2 \mu m$

Una de las aplicaciones más comunes de RBS es determinar los espesores de películas delgadas sobre diferente tipo de sustratos. Sin embargo los espesores que se miden con esta técnica están en unidades de átomos/cm<sup>2</sup>, la cual se expresa en unidades de monocapa atómica (MCA) y son las unidades que se usan en este trabajo. Una MCA representa  $10^{15}$  átomos/cm<sup>2</sup>. Si se conoce la densidad del material (átomos/cm<sup>3</sup>) se puede obtener el espesor lineal en  $\mu m$ , nm o Å

Las muestras analizadas por RBS son los mismos óxidos de cobalto (con y sin películas protectoras de óxido de titanio) sobre sustratos de vidrio y sustratos de acero inoxidable, a los cuales se les hicieron otras caracterizaciones. También se estudio por RBS el efecto de tratamiento térmico sobre algunas de las muestras. En la Tabla III.1 se hizo un resumen del tipo de caracterizaciones que se realizaron en las muestras preparadas.

En el análisis de las muestras que se reporta a continuación se usó un haz de partículas alfa ( $^4He^+$ ) de 2.6 MeV de energía producidas por el acelerador de 5.5 MeV instalado en el IFUNAM [67, 68]. Las energías de las partículas alfa retrodispersadas por las muestras fueron medidas por un detector de barrera superficial con un ángulo sólido de 3.2 msr, el cual se colocó en un ángulo de 170° en una cámara de dispersión a un alto vacío ( $\sim 10^{-5}$  Torr). La sección transversal elástica para núcleos de oxígeno a estas energías de bombardeo no es descrita por la sección de Rutherford y es 1.35 mayor que esta. Lo anterior permite determinar el oxígeno en las muestras con mejor sensibilidad comparada cuando la sección es descrita por la ecuación de Rutherford.

El haz de  $^4He^+$  se puede enfocar en las muestras en una área de  $\approx 1 mm^2$ . Las muestras bombardeadas fueron cortadas en forma rectangular de aproximadamente 1 cm x 1.5 cm y colocadas en el centro de la cámara de experimentación. La incidencia del haz sobre las muestras fue perpendicular a estas. Un parámetro importante en estos experimentos de bombardeo es la determinación del número total de partículas que inciden en la muestra. A este parámetro se le llama dosis de bombardeo. El procedimiento estándar para medir la dosis se hace midiendo la carga Q integrando la corriente del haz en una caja de Faraday, en la cual en su interior se encuentra la muestra por analizar. Con el objeto de que los espectros tuvieran una buena estadística de número de eventos detectados, la dosis de bombardeo fue de  $\approx 4 \mu C$  ( $1 \mu C \sim 6.242 \times 10^{12}$  partículas)

Los espectros experimentales de RBS obtenidos se analizaron con el programa RUMP (véase Cap III) que consiste en proponer una o varias capas consecutivas desde la superficie hacia el interior de la muestra, en cada una de las cuales se proponen los elementos con sus concentraciones atómicas en %. El espesor de cada una de estas capas se da en unidades de monocapas atómicas (MCA). El proceso anterior genera un perfil en las concentraciones de los elementos que constituyen el sistema película/interfaz/sustrato. El programa RUMP calcula y despliega en forma gráfica, como una línea continua el espectro que se genera. Este espectro teórico o simulación se compara con el espectro experimental obtenido y en caso de que no se logre una buena coincidencia en esta comparación, se cambia de espesores de capas y/o de concentraciones de los átomos dentro de cada capa. Este proceso se repite hasta que el espectro coincida con el espectro medido. Existe la posibilidad de que haya más de una simulación para explicar un espectro RBS. Es conveniente para facilitar el proceso de simulación tener información de cómo las películas fueron producidas o que compuestos químicos fueron usados.

A continuación se presentan los espectros RBS y su simulación por RUMP para las películas depositadas en vidrio y acero inoxidable.

#### IV.2.1 ANÁLISIS DE PELÍCULAS SOBRE SUSTRATOS DE VIDRIO

Resultados de espectros de RBS de las películas de óxido de cobalto producidas con 5 recubrimientos y con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio sobre sustratos de vidrio, para 0, 20 y 70 h de tratamiento térmico a 400°C, se muestran de la fig. IV.13 a la fig. IV.15. En los pies de las figuras se describe las condiciones en que fueron preparadas las muestras para su bombardeo.

Los espectros experimentales de cada una de las muestras son graficados como puntos, mientras que las líneas continuas son las simulaciones generadas con el programa RUMP. Puede observarse de estas figuras que las simulaciones RUMP se ajustan muy bien a los espectros experimentales.

Las simulaciones de cada uno de los espectros en general se usaron tres capas para su simulación. La primera capa representa la película, la segunda capa representa la interfaz, es decir la modificación que sufre el sustrato con la interacción de los elementos de la película. La tercera capa es el sustrato, la cual se considera como una capa muy gruesa (espesor infinito) y con composición  $\text{Si}_1\text{O}_2.5\text{Ca}_{0.1}\text{Na}_{0.4}$ .

Un resumen de los resultados de los espectros analizados para películas sobre vidrio se muestra en la tabla IV.5, en la que se tabula los espesores de las capas en unidades de MCA y las concentraciones de los elementos en % atómico. También se muestra el cálculo de las razones de las concentraciones Co/O y Co/Ti. La tabla se muestra en dos partes. En la primera parte se dan los resultados para la primera capa, la cual representa la película, mientras que la segunda parte de la tabla son los resultados para la interfaz.

La figura IV.13 muestra los espectros de películas de óxido de cobalto de 5 inmersiones y el estudio del tratamiento térmico a 400°C sobre estas películas para diferentes tiempos de tratamiento: c) 70 horas, b) 20 horas y a) 0 horas (sin tratamiento). De las simulaciones de los anteriores espectros se dedujo que la primera capa que representa las películas de óxido de cobalto, tienen composición estequiométrica, con la composición  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . El tratamiento térmico solo modifica la composición de la capa que representa la interfaz.

La figura IV 14 muestra los espectros RBS para muestras de óxido de cobalto de 5 inmersiones y con películas protectoras de óxido de titanio de una sola inmersión. Estos espectros son para las muestras con tratamiento térmico a 400°C para los siguientes tiempos: c) corresponde a 70 horas, b) el tratamiento fue de 20 horas y a) es sin tratamiento térmico.

Los resultados de la simulación muestran que cuando la muestra no es sometida a tratamiento térmico, la película protectora es estequiométrica con composición  $Ti_1 O_2$  y la película de óxido de cobalto tiene la composición estequiométrica  $Co_3 O_4$ . Cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico ya sea a 20 y 70 horas, el titanio se difunde a capas más profundas (espectros b) y c)). Un resultado interesante es para la muestra del espectro c), el cobalto se mueve hacia la superficie.

La figura IV 15 muestra los espectros RBS para muestras de óxido de cobalto de 5 inmersiones y con películas protectoras de óxido de titanio de tres inmersiones. Estos espectros son para las muestras con tratamiento térmico a 400°C para los siguientes tiempos: c) corresponde a 70 horas, b) el tratamiento fue de 20 horas y a) es sin tratamiento térmico.

La capa protectora en el espectro a) es más gruesa que cuando solo la película se produjo con solo una inmersión y conserva la estequiometría  $Ti_1 O_2$ . La protección no modifica la composición estequiométrica de  $Co_3 O_4$ .

Cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico ya sea a 20 y 70 horas, el titanio superficial se difunde a capas más profundas (espectros b) y c)). Sin embargo a diferencia de cuando la protección de óxido de titanio es de una sola inmersión, el cobalto no se detecta en capas superficiales.

Una mejor descripción gráfica de los resultados de los análisis de RBS de los espectros de la fig. IV 13 a la fig. IV 15 se presentan en la fig. IV 16 a la fig. IV.18, en donde se han graficado los perfiles de las concentraciones atómicas con los cuales se han simulado dos de estos espectros. Para las muestras tratadas térmicamente por 20 horas no hay cambios apreciables respecto a cuando no se efectuó tratamiento térmico.

Tabla IV.5

Se resume los resultados de las simulaciones para los espectros mostrados en las figuras IV.13 a IV.15. En la primera parte de la tabla se dan los resultados para la capa superficial y la segunda parte es para la capa que representa la interfaz. Los espesores de las capas se dan en las unidades de monocapas atómicas. Las concentraciones de los elementos en cada capa se dan en %. La razón de Co/O y Co/Ti también se muestra para cada una de las muestras. El tratamiento térmico a 400°C para diferentes tiempos a que las muestras fueron tratadas también se indica en esta tabla. Los errores en las determinaciones de las concentraciones son del orden del 6%.

Capa superficial										
Sustrato: vidrio										
Número de inmersiones	Espesor (10 <sup>1</sup> áu/cm <sup>2</sup> )	Tiempo de tratamiento térmico (400°C)	Porcentaje de concentración						Co/O	Co/Ti
			Co	Ti	O					
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0 h	42.86±2.91	0	57.14±3.43				0.85±0.102	-
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	0 h	0	33.30±1.20	66.70±4.00			0	0	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	250	0 h	1.16±0.07	29.07±1.74	69.76±4.19			0.02±0.002	0.04±0.005	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	20 h	42.86±2.91	0	57.14±3.43			0.75±0.096	-	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50	20 h	11.11±0.67	22.22±1.33	66.67±4.00			0.16±0.020	0.5±0.601	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	350	20 h	1.23±0.07	24.69±1.48	74.08±4.44			0.02±0.002	0.05±0.006	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	70 h	42.86±2.91	0	57.14±3.43			0.75±0.096	-	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	70 h	23.07±1.38	15.38±0.93	61.55±3.69			0.37±0.045	1.5±0.180	
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	70 h	0	30.30±1.82	69.70±4.01			0	0	

Capa en interfaz: película-sustrato										
Numero de inmersiones	Espesor (10 <sup>1</sup> at. cm <sup>2</sup> )	Tiempo de tratamiento térmico (400 C)	Porcentaje de concentración						Co/O	Co/Ti
			Co	Ti	O	Si	Na	Ca		
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0 h	14.11 +0.85	0	58.82 +3.33	23.52 +1.41	2.35 +0.14	1.20 +0.10	0.24 +0.029	-
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	0 h	24.33 +1.46	2.43 +0.15	60.82 +3.65	2.43 +0.15	9.73 +0.58	0.26 +0.01	0.40 +0.048	10 +1.219
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	0 h	17.24 +1.03	5.17 +0.31	68.96 +4.13	1.74 +0.10	6.89 +0.41	0	0.25 +0.030	3.33 +0.400
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300	20 h	11.76 +0.71	0	71.52 +4.41	0	11.76 +0.71	2.96 +0.17	0.16 +0.019	-
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	20 h	18.19 +1.09	9.09 +0.54	60.60 +3.64	6.06 +0.36	6.06 +0.36	0	0.30 +0.036	2 +0.239
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450	20 h	18.60 +1.15	12.4 +0.75	62.01 +3.72	3.89 +0.23	3.10 +0.19	0	0.29 +0.036	1.5 +0.184
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400	70 h	20.1 +1.20	0	50 +3.00	20 +1.20	8 +0.48	2 +0.12	0.40 +0.048	-
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 1 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	70 h	10.63 +0.64	4.25 +0.26	53.19 +3.19	21.29 +1.28	8.52 +0.51	2.12 +0.13	0.20 +0.024	2.5 +0.304
5 Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 3 Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	70 h	18.75 +1.13	7.81 +0.47	62.50 +3.75	3.12 +0.19	7.82 +0.47	0	0.30 +0.036	2.4 +0.289

A continuación se presentan los espectros RBS y su simulación por RUMP para las películas depositadas en vidrio

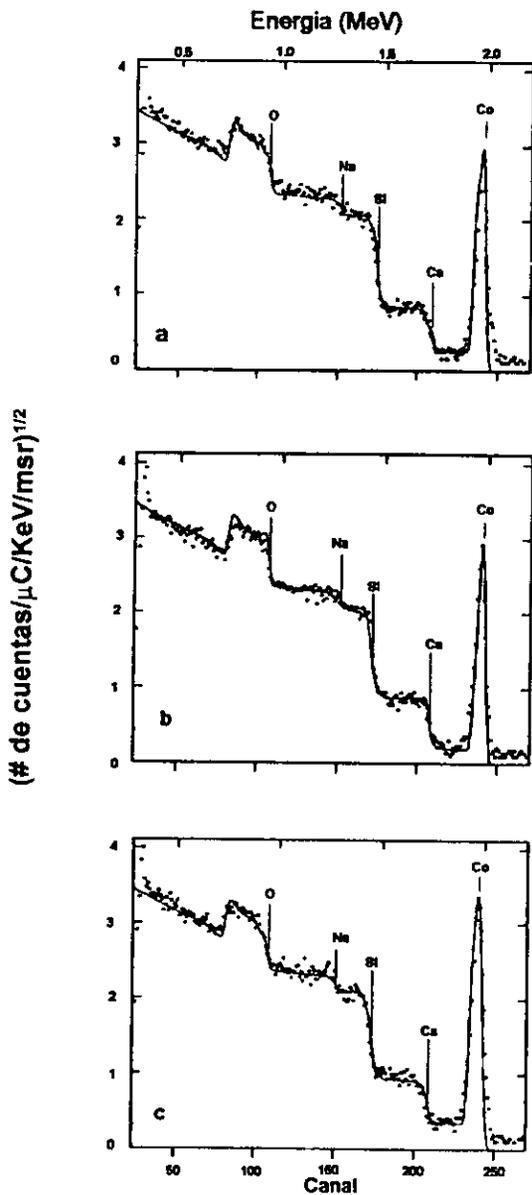


Figura (IV.13) Espectro RBS que corresponde a las muestras con 5 recubrimientos de Co,O/vidrio para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a 400°C. La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.

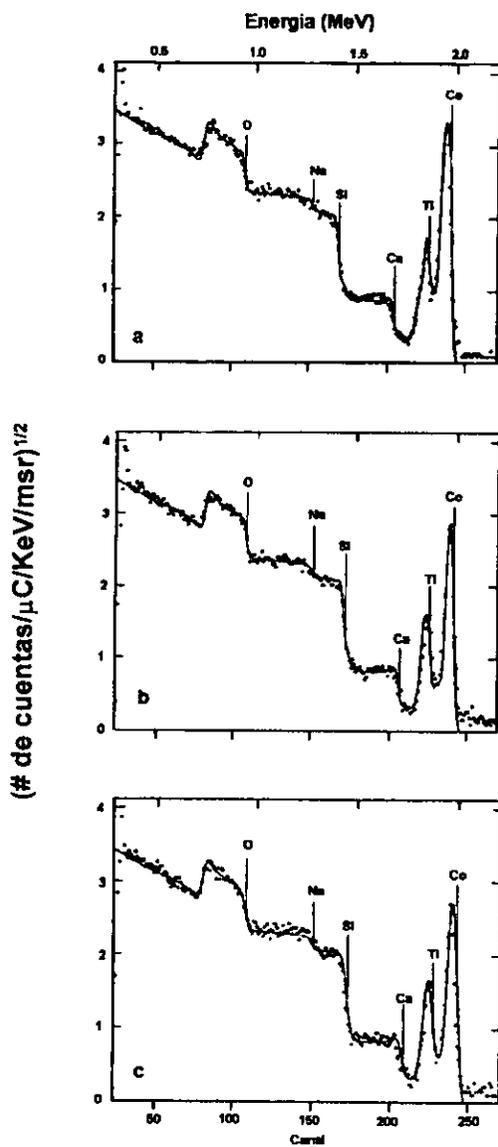


Figura (IV.14) Espectro RBS que corresponde a las muestras con 1 recubrimiento protector de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ /5 recubrimientos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /vidrio para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.

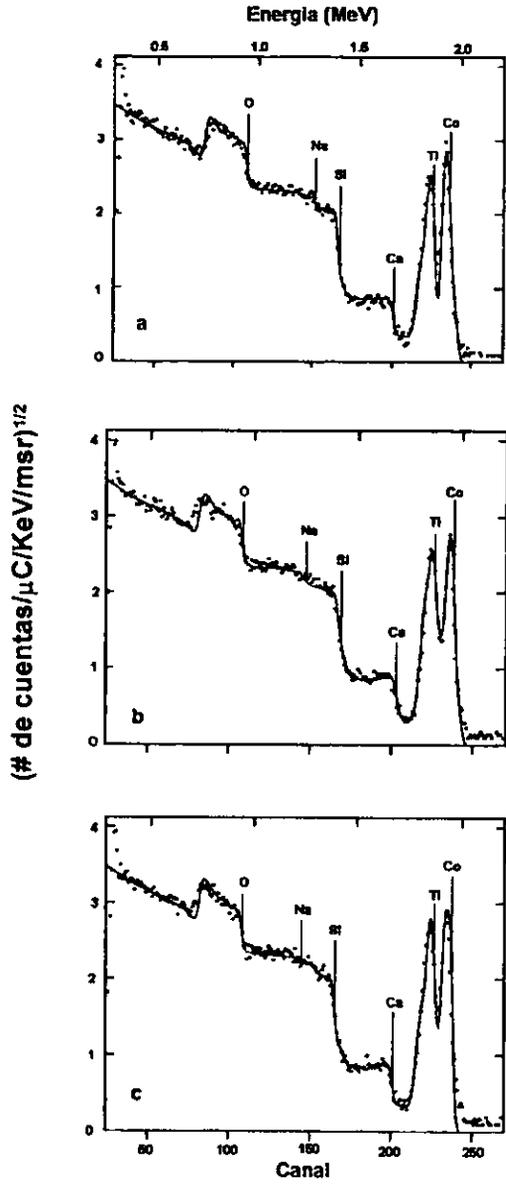
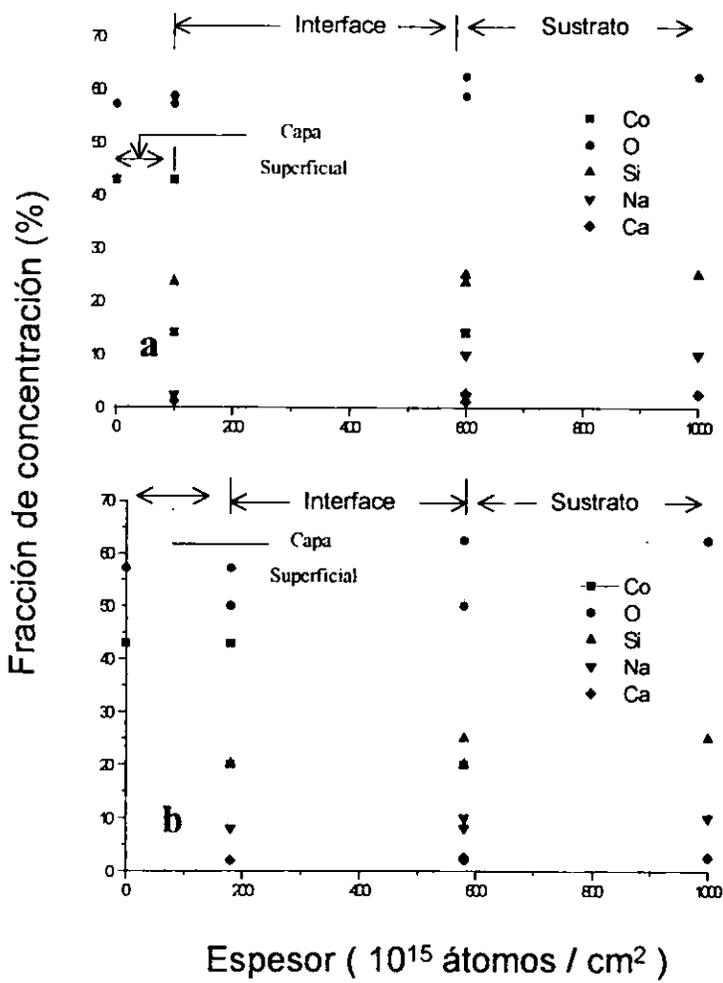


Figura (IV.15) Espectro RBS que corresponde a las muestras con 3 recubrimientos protectores de  $Ti_2O_5$  recubrimientos de  $Co_3O_4$ /vidrio para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ C$ . La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.



**ESTA TESTS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA**

Figura (IV.16) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig ( a ) IV.13 ) para 5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vidrio sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig ( c ) IV.13 ) para 5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vidrio con tratamiento térmico a 400°C por 70 horas.

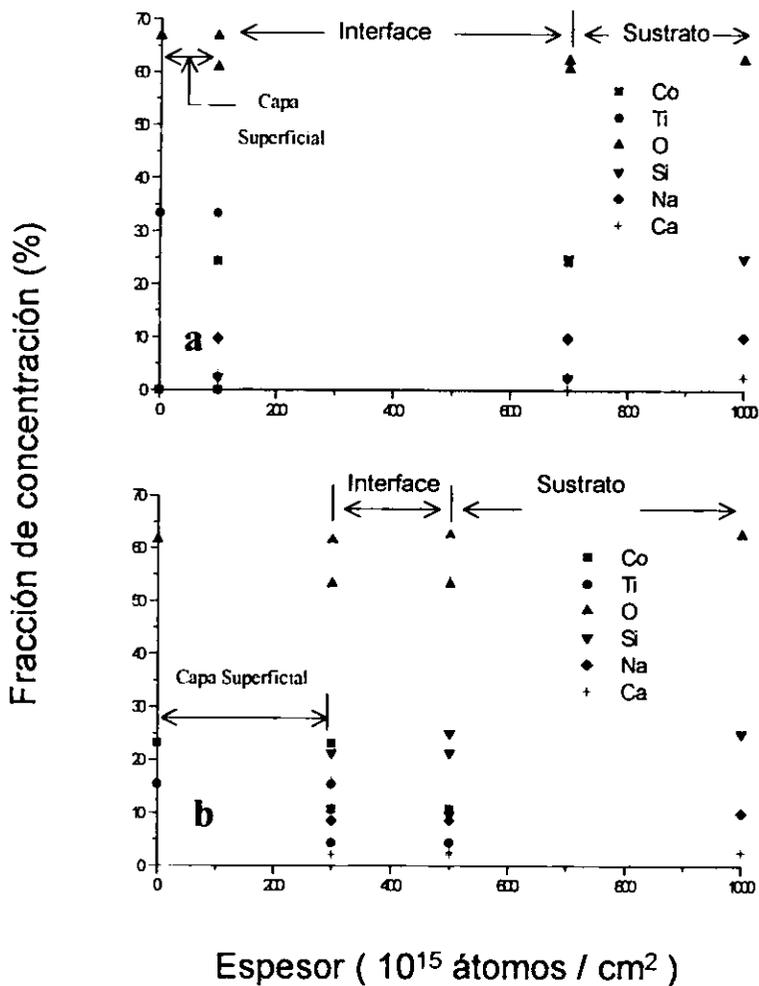


Figura (IV.17) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig ( a) IV.14 para  $1Ti_2O_3/5Co_2O_3/$ vidrio sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig ( c) IV.14 para  $1Ti_2O_3/5Co_2O_3/$ vidrio con tratamiento térmico a  $400^\circ C$  por 70 horas.

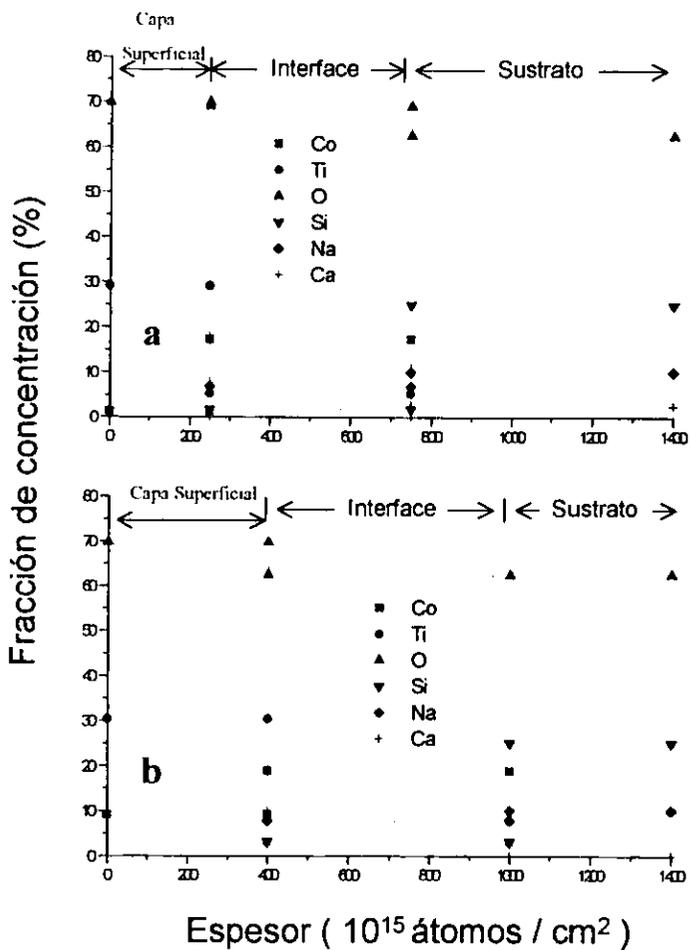


Figura (IV.18) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig (a) IV.15 ) para 3Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vidrio sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig (c) IV.15 ) para 3Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/vidrio con tratamiento térmico a 400°C por 70 horas.

#### IV.2.2 ANÁLISIS DE PELÍCULAS SOBRE SUSTRATOS DE ACERO INOXIDABLE

Los espectros de RBS de las películas de óxido de cobalto producidas con 5 recubrimientos y con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio sobre sustratos de acero inoxidable, para 0, 20 y 70 h de tratamiento térmico a 400°C, se muestran en las figuras IV 19 a IV 21. Estas películas sobre este sustrato son las que potencialmente pueden tener aplicaciones fototérmicas. En los pies de las figuras se describe las condiciones en que fueron preparadas las muestras para su bombardeo, es decir, tratamiento térmico y número de recubrimiento de películas protectoras de óxido de titanio. Las condiciones de estudio de estas muestras es análogo al estudio de las muestras discutido en la sección anterior y los espectros experimentales de cada una de las muestras son graficados como puntos, mientras que las líneas continuas son las simulaciones generadas con el programa RUMP. Puede observarse de estas figuras que las simulaciones RUMP se ajustan muy bien a los espectros experimentales.

Las simulaciones de cada uno de los espectros se usaron tres capas. La primera capa representa la película, la segunda capa representa la interfaz, es decir la modificación que sufre el sustrato con la interacción de los elementos de la película. La tercera capa es el sustrato, la cual se considera como una capa muy gruesa (espesor infinito) de acero. La simulación del sustrato se logra suponiendo que esta constituido solo por hierro.

Los resultados de la simulaciones son menos precisas si se comparan al caso análogo a cuando se uso como sustrato vidrio, debido a que la separación de las señales de RBS para Co y Ti respecto a las señales de Fe del sustrato es pobre. Otro factor es que el espesor de las películas de los óxidos (Co y Ti) depositadas son películas relativamente delgadas.

Un resumen de los resultados de los espectros simulados se muestra en la tabla IV 6, en la que se tabula los espesores de las capas en unidades de MCA y las concentraciones de los elementos en % atómico. También se muestra el cálculo de los porcentajes de las concentraciones de Co/O y Co/Ti. La tabla se muestra en dos partes. La primera parte se dan los resultados para la primera capa, la cual representa la película, mientras que la segunda parte de la tabla son los resultados para la interfaz.

La figura IV 19 muestra los espectros de películas de óxido de cobalto de 5 inmersiones, para las cuales se sometieron a tratamiento térmico a 400°C para diferentes tiempos de tratamiento: c) 70 horas, b) 20 horas y a) 0 horas (sin tratamiento). Una mejor descripción gráfica de los resultados de los análisis de RBS de los espectros de la fig IV 19 se presentan en la en la fig IV 22, en donde se han graficado los perfiles de las concentraciones atómicas con los cuales se han simulado dos de estos espectros. Para las muestras tratadas térmicamente por 20 horas no hay mucho cambio respecto a cuando no se efectuaron tratamiento. Puede observarse de esta figura que la primera capa que representa las películas de óxido de cobalto, tienen composición estequiométrica, con la composición  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , tanto para las muestras con y sin tratamiento térmico. También puede observarse que el cobalto y el oxígeno forman parte de la interfaz para las muestras tanto con tratamiento y sin tratamiento térmico. El tratamiento térmico por 70 horas afecta la capa de interfaz aumentando tanto la concentración de cobalto, como el espesor de esta capa.

La figura IV 20 muestra espectro RBS para muestras de óxido de cobalto de 5 inmersiones y con películas protectoras de óxido de titanio de una sola inmersión. Estos espectros son para las muestras con tratamiento térmico a 400°C para los siguientes tiempos: c) corresponde a 70 horas, b) el tratamiento fue de 20 horas y a) es sin tratamiento térmico.

La fig IV 23 es una descripción gráfica de los resultados de los análisis de RBS de 2 de los espectros de la fig IV 20, en donde se han graficado los perfiles de las concentraciones atómicas con los cuales se han simulado estos. Para la muestras tratadas térmicamente por 20 horas no hay mucho cambio respecto a cuando no se efectuaron tratamiento. Puede observarse de esta fig IV 23a que la primera capa contiene cobalto, lo que indica que ha habido difusión de este elemento hacia la superficie. La fig IV 23b indica que el cobalto aumenta en la primera capa cuando la muestra es tratada térmicamente por 70 horas. En esta figura puede también observarse que el efecto del tratamiento térmico aumenta tanto la concentración de cobalto y el espesor de la capa que representa la interfaz.

La figura IV 21 muestra espectro RBS para muestras de óxido de cobalto de 5 inmersiones y con películas protectoras de óxido de titanio de tres inmersiones. Estos espectros son para las muestras con tratamiento térmico a 400°C para los siguientes tiempos: c) corresponde a 70 horas, b) el tratamiento fue de 20 horas y a) es sin tratamiento térmico.

La fig IV 24 es una descripción gráfica de los resultados de los análisis de RBS de 2 de los espectros de la fig IV.21, en donde se han graficado los perfiles de las concentraciones atómicas con los cuales estos se han simulado. Para la muestras tratadas térmicamente por 20 horas no hay mucho cambio respecto a cuando no se efectuaron tratamiento. Puede observarse de esta fig IV 24a que la primera capa muestra que tiene una concentración de cobalto, lo que indica que ha habido difusión de este elemento hacia la superficie y lo que también fue observado cuando la capa protectora es de una sola inmersión. Este caso a diferencia de los espectros de la fig.IV 20, se tiene que la primera capa tiene mayor contenido de titanio. Como en los casos anteriores, el efecto del tratamiento térmico a 70 horas es que aumenta en la capa de interfaz tanto la concentración del cobalto como su espesor.

Tabla IV.6

Muestra los porcentajes de las concentraciones químicas obtenidas por simulación RUMP, en el caso de capa superior e inferior de las películas depositadas sobre sustrato de vidrio, todas ellas con 5 recubrimientos de  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , y con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , para 0, 20 y 70 h de tratamiento térmico a 400 °C. Los errores en la determinación de las concentraciones atómicas son del orden del 10%

Capa superficial								
Número de inmersiones	Espesor ( $10^3 \text{ \AA}/\text{cm}^2$ )	Tiempo de tratamiento térmico (400°C)	Sustrato: acero inoxidable			Co/O	Co/Ti	
			Porcentaje de concentración					
			Co	Ti	O			
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	200	0 h	42.85±2.57	0	57.15±3.43	0.75±0.090	-	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	180	0 h	11.76±0.71	14.70±0.88	73.54±4.41	0.16±0.019	0.8±0.096	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	120	0 h	6.67±0.40	26.67±1.60	66.66±3.99	0.10±0.012	0.25±0.030	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	100	20 h	42.85±2.57	0	57.15±3.42	0.75±0.090	-	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	150	20 h	16.67±1.00	16.67±1.00	66.67±4.00	0.25±0.030	1±0.120	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	100	20 h	6.67±0.40	26.67±1.60	66.66±3.99	0.10±0.012	0.25±0.030	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	200	70 h	42.85±2.57	0	57.15±3.42	0.75±0.090	-	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	300	70 h	23.07±1.38	12.50±0.75	62.50±3.75	0.40±0.044	2±0.221	
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	150	70 h	9.1±0.55	27.28±1.09	72.72±4.36	0.12±0.015	0.33±0.034	
Capa en interfaz: película-sustrato								
Número de inmersiones	Espesor ( $10^3 \text{ \AA}/\text{cm}^2$ )	Tiempo de tratamiento térmico (400°C)	Porcentaje de concentración				Co/O	Co/Ti
			Co	Ti	O	Fe		
			Co	Ti	O	Fe		
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	300	0 h	22.73±1.36	0	54.54±3.27	22.73±1.36	0.41±0.040	-
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	300	0 h	8.93±0.54	1.79±0.11	71.43±4.28	17.85±1.07	0.12±0.015	5±0.613
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	800	0 h	0	7.32±0.44	73.17±4.39	19.51±1.17	0	0
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	300	20 h	6.67±0.39	0	53.33±3.20	40.0±2.4	0.12±0.015	-
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	500	20 h	9.77±0.58	0	60.15±3.61	30.08±1.89	0.16±0.019	-
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	700	20 h	2.38±0.14	7.14±0.42	71.42±4.28	19.02±1.14	0.03±0.004	0.33±0.039
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$	700	70 h	15.73±0.94	0	78.66±4.72	5.61±0.34	0.20±0.024	-
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 1 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	700	70 h	14.89±0.89	0	74.48±4.47	10.63±0.64	0.19±0.023	-
5 $\text{Co}_2\text{O}_3$ y 3 $\text{Ti}_2\text{O}_3$	900	70 h	3.57±0.21	7.16±0.43	71.42±4.28	17.85±1.07	0.04±0.006	0.5±0.060

A continuación se presentan los espectros RBS y su simulación por RUMP para las películas depositadas en acero inoxidable

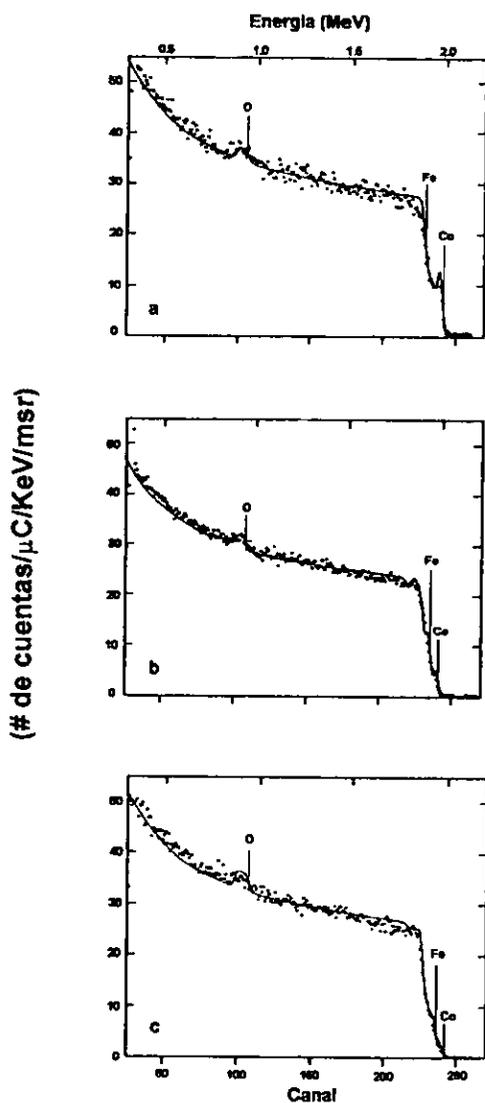


Figura (IV.19) Espectros RBS que corresponden a las muestras con 5 recubrimientos de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ /acero inoxidable para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ . La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.

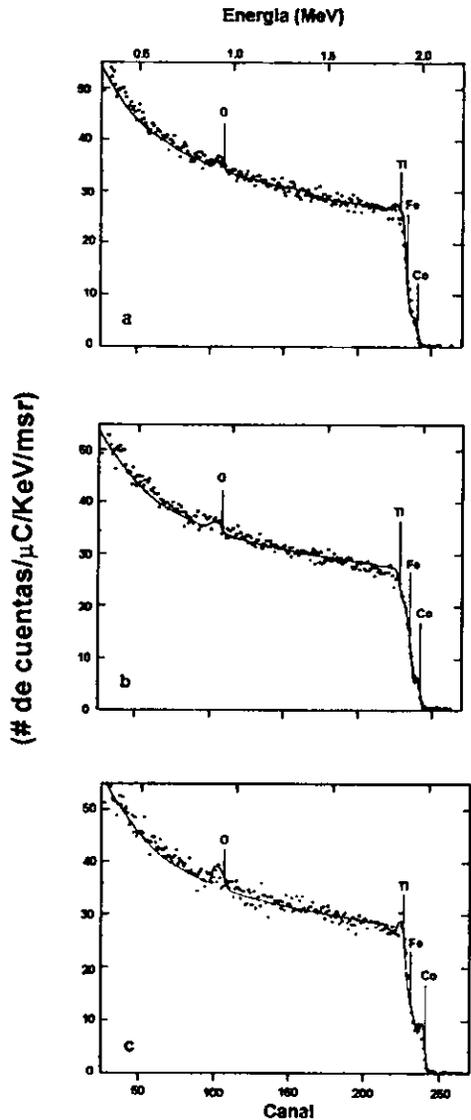


Figura (IV.20) Espectro RBS que corresponde a las muestras con 1 recubrimiento protector de  $Ti_2O_3/5$  recubrimientos de  $Co_3O_4$ /acero inoxidable para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ C$ . La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.

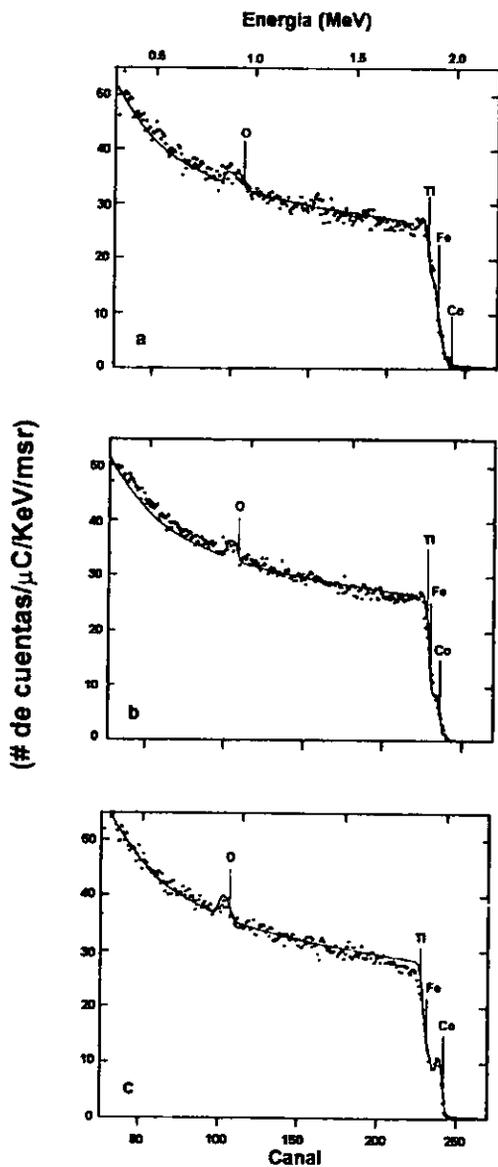


Figura (IV.21) Espectro RBS que corresponde a las muestras con 3 recubrimientos protectores de  $Ti_2O_3/5$  recubrimientos de  $Co_3O_4$ /acero inoxidable para a) 0 h, b) 20 h y c) 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ C$ . La línea sólida es el ajuste RUMP a los datos experimentales.

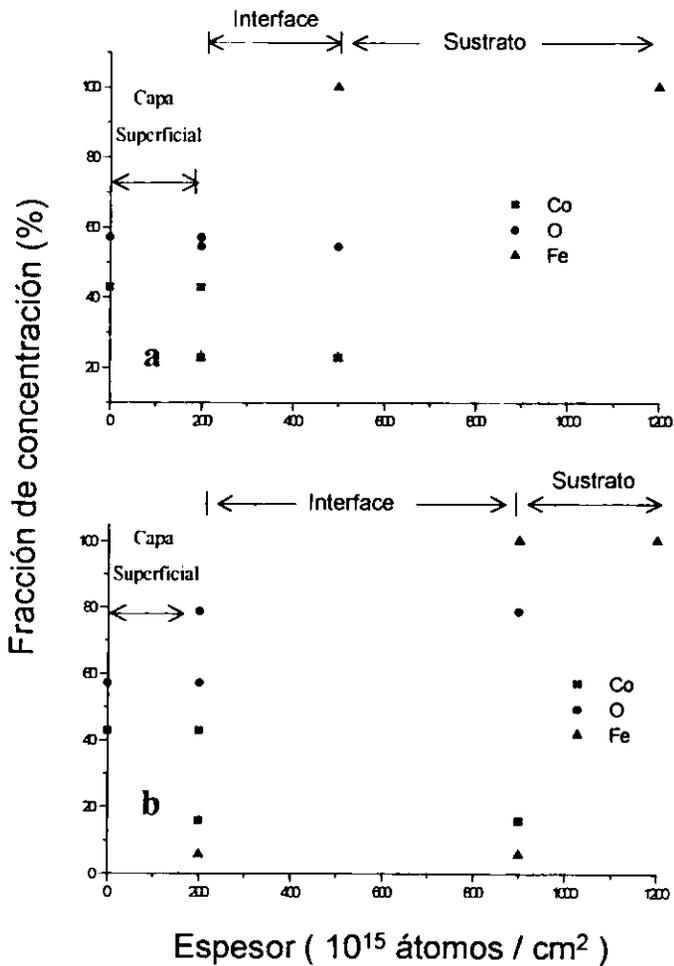


Figura (IV.22) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig ( a ) IV.19 ) para 5Co,O,/acero inoxidable sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig ( c ) IV.19 ) para 5Co,O,/acero inoxidable con tratamiento térmico a 400°C por 70 horas.

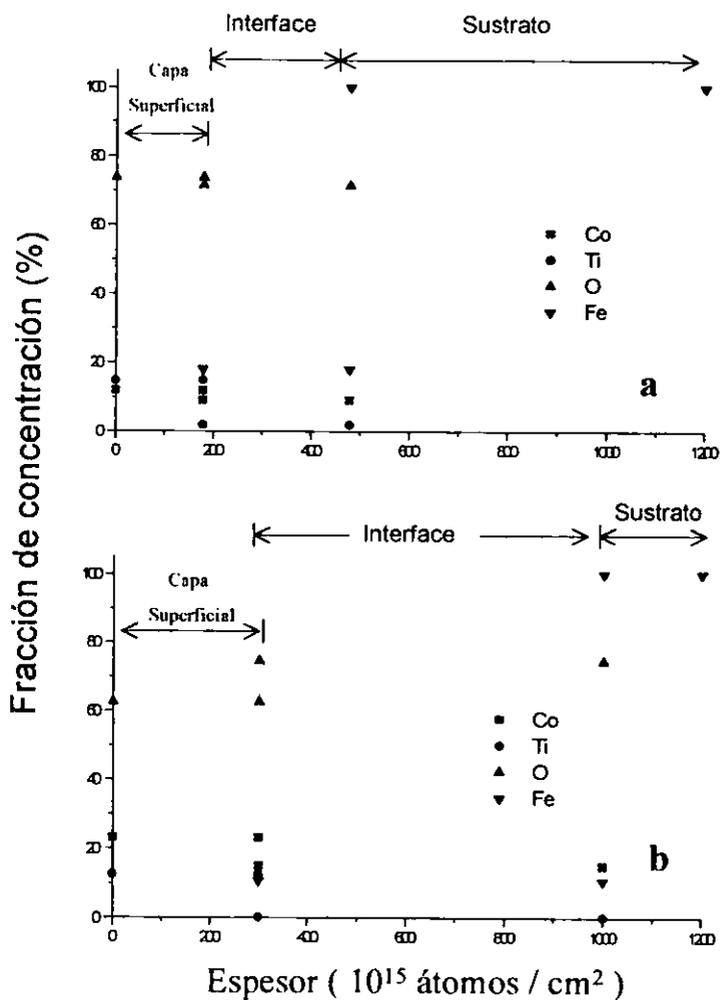


Figura (IV.23) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig ( a) IV.20 ) para  $1\text{Ti}_x\text{O}_y/5\text{Co}_z\text{O}_w/\text{acero inoxidable}$  sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig ( c) IV.20 ) para  $1\text{Ti}_x\text{O}_y/5\text{Co}_z\text{O}_w/\text{acero inoxidable}$  con tratamiento térmico a  $490^\circ\text{C}$  por 70 horas.

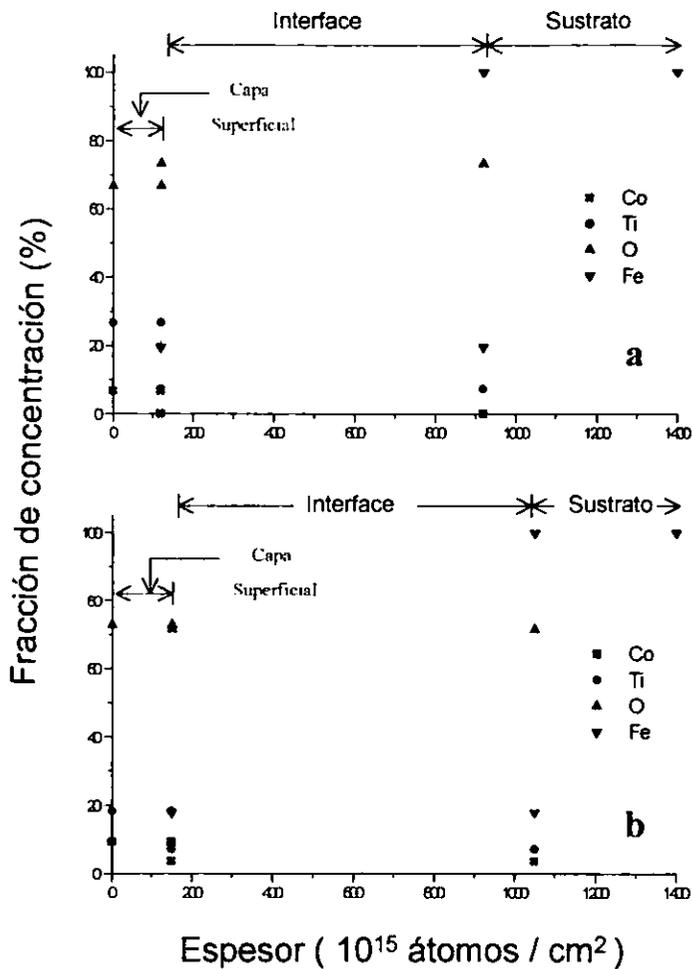


Figura (IV.24) Perfil de concentraciones atómicas (%) usadas para las simulaciones de los espectros a) corresponde a la fig ( a ) IV.21 ) para 3Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/acero inoxidable sin tratamiento térmico y b) corresponde a la fig ( c ) IV.21 ) para 3Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/5Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/acero inoxidable con tratamiento térmico a 400°C por 70 horas.

Comparando los resultados RBS de películas selectivas de óxido de cobalto con y sin películas protectoras de óxido de titanio, depositadas en sustratos de vidrio y acero inoxidable, se observa lo siguiente

1) En sustratos de vidrio y acero inoxidable se observa para muestras de óxido de cobalto sin películas protectoras de óxido de titanio, que el porcentaje de concentración de Co y O no se modifica en la capa superficial aún si se aplica tratamiento térmico

2) Es evidente de los resultados del análisis RBS que al aplicar tratamiento térmico a ambos sistemas  $Ti_wO_r/Co_xO_v$ /acero inoxidable y  $Ti_wO_r/Co_xO_v$ /vidrio, el Co se difunde a las capas superficiales de la película y el Ti se difunde a capas inferiores.

3) En el caso de 1 recubrimiento protector de óxido de titanio la difusión de Co a capas superficiales requiere menos tiempo de tratamiento térmico que en el caso de 3 capas de recubrimiento protector de óxido de titanio esto debido fundamentalmente al espesor de la muestra.

También se determinó la estructura de las películas de óxido de cobalto por difracción de rayos X a ángulo rasante con el objeto de comparar la estequiometría obtenida por esta técnica y por la técnica RBS en donde se confirma que corresponde a:  $Co_3O_4$ . El espectro de difracción de Rayos X se presenta en la figura IV 25. La técnica de difracción de rayos X tiene por finalidad determinar las estructuras de los materiales, en este caso, se utilizó un difractómetro marca Siemens modelo D500 con una radiación  $CuK\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) barriendo un ángulo  $2\theta$  desde  $2^\circ$  hasta  $70^\circ$ . El equipo cuenta con una computadora en la que se realiza la comparación de los espectros de difracción de la muestra problema con los espectros conocidos. El espectro muestra varios picos a diferentes ángulos que corresponden a diferentes planos de la estructura cristalina de la película.

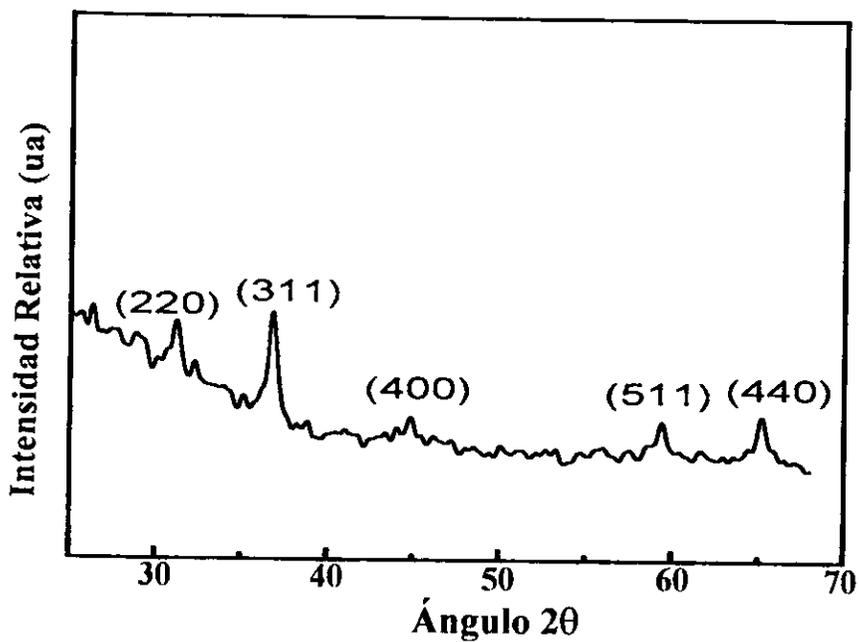


Figura (IV.25) Espectro de difracción de rayos X para la película con 5 inmersiones de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  sobre acero inoxidable sin tratamiento térmico, la fase mostrada en el espectro se identifica con  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

### IV.3 RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

El estudio de microscopia electrónica de barrido permite conocer la morfología de las muestras, es decir, la forma y tamaño de grano. A continuación se describen algunas de las micrografías de las películas de  $\text{Co}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , y  $\text{Ti}_w\text{O}_z / \text{Co}_x\text{O}_y$  sobre sustratos de acero inoxidable y sustratos de vidrio

La Figura IV 26 es una micrografía con una amplificación de X1000 de solo el sustrato de acero inoxidable. La superficie del sustrato fue previamente pulida electroquímicamente. Esta micrografía se tomo como referencia para comparación cuando se depositan las películas

En la Figura IV.27 se observa una micrografía con una amplificación de X1000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones depositada sobre un sustrato de acero inoxidable con superficie electropulida. Esta muestra no se sometió a tratamiento térmico. Puede observarse en esta figura que los granos tienen geometría irregular, pero presentan fronteras muy bien definidas y de tamaños del orden de  $10 \mu\text{m}$  semejantes al sustrato. Los granos muestran una topografía rugosa y en las fronteras de grano se puede observar una mayor profundidad que son rutas fáciles de difusión de los metales.

En la Figura IV.28 se muestra una micrografía con una amplificación de X1000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones sobre sustrato de acero inoxidable. A esta muestra se puso una película protectora de óxido de titanio producida con solo una inmersión. Esta muestra tampoco se sometió a tratamientos térmicos. Se observa que al aplicar la película protectora transparente, esta micrografía es casi idéntica cuando se compara con la fig. IV.27, por lo que la morfología de los granos de  $\text{Co}_x\text{O}_y$  no se modifica. Este resultado es consistente con las determinaciones ópticas previamente realizadas en el sentido que la aplicación de películas protectoras aplicadas a las películas  $\text{Co}_x\text{O}_y$  no modifican significativamente las propiedades ópticas de estas.

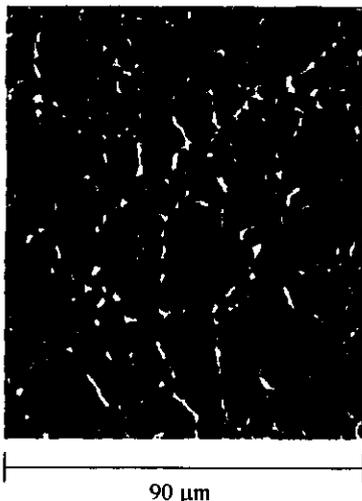
La Figura IV 29 es una micrografía tomada en condiciones iguales a las anteriores y la única diferencia es que la película protectora ahora es un poco más gruesa, ya que se usaron tres inmersiones de óxido de titanio. La topografía de la muestra se conserva prácticamente idéntica al caso con 0 y 1 recubrimiento de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ , por lo que también, no se esperan cambios sustanciales en sus propiedades ópticas

La Figura IV 30 es una micrografía con una amplificación de X3000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones sobre sustrato de vidrio. A esta muestra se le aplico una película protectora de 3 inmersiones de  $\text{Ti}_w\text{O}_z$ . Se observa que estas muestras presentan una morfología muy uniforme y de gran tersura, pero con un tamaño de grano de fracciones de  $\mu\text{m}$ , lo cual es una gran diferencia a cuando las películas están sobre sustrato de acero inoxidable. Esta morfología explica la alta transmitancia de este material

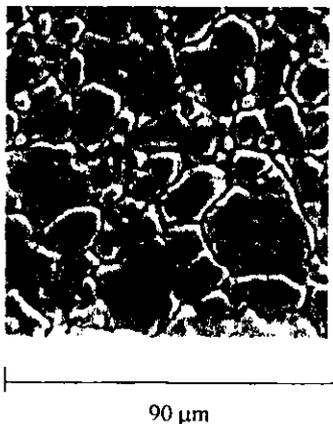
Aunque se tomaron más micrografías de otras muestras sometidas a tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  en periodos de 20 horas y 70 horas, no se observaron cambios respecto a cuando no se sometieron a este tratamiento. Por lo anterior, no se presentan estas figuras. En general se

observa que la topografía de las películas no cambian sustancialmente para tiempos de tratamiento térmico de 0, 20 y 70 h.

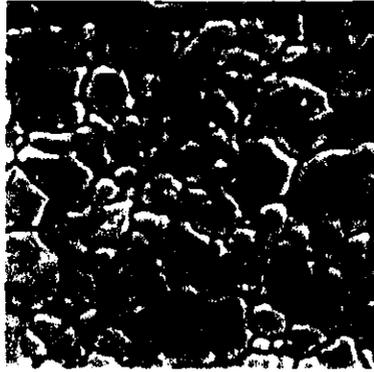
A continuación se presentan las micrografías anteriormente mencionadas



**Figura. (IV.26) Micrografía con amplificación de X1000 del sustrato de acero inoxidable pulido electroquímicamente.**



**Figura(IV.27) Micrografía con una amplificación de X1000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones depositada sobre un sustrato de acero inoxidable electropulido.**



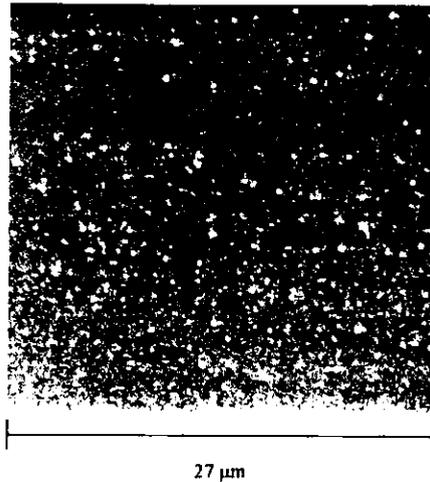
90  $\mu\text{m}$

**Figura(IV.28)** Micrografía con una amplificación de X1000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones sobre sustrato de acero inoxidable. A esta muestra se puso una película protectora de óxido de titanio producida con solo una inmersión



90  $\mu\text{m}$

**Figura(IV.29)** Micrografía tomada en condiciones iguales a las anteriores y la única diferencia es que a que la película protectora ahora es un poco más gruesa, ya que se usaron tres inmersiones de óxido de titanio.



**Figura (IV.30) Micrografía con una ampliación de X3000 de una película de óxido de cobalto de cinco inmersiones sobre sustrato de vidrio. A esta muestra se le aplico una película protectora de 3 inmersiones de  $Ti_2O_3$ .**

#### **V.4 CONCLUSIONES**

Tal como se planteo al principio de la tesis el objetivo general fue: "Obtener películas delgadas de óxido de cobalto, óxido de titanio y películas compuestas de óxido de cobalto con recubrimiento protector de películas de óxido de titanio". El objetivo de producir estos materiales es su posible aplicación en colectores de energía solar. Esta posible aplicación depende de las propiedades fototérmicas de estos materiales.

Estas películas fueron producidas por una técnica de inmersión "sol-gel" y se usaron dos tipos de sustratos: vidrio y acero inoxidable.

Las películas fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: a) ópticas, b) RBS, 3) perfilometría y 4) microscopía electrónica de barrido.

La preparación de los óxidos de cobalto y de titanio sobre vidrio fue con el objeto de determinar las propiedades ópticas básicas de estas películas, tales como índice de refracción, coeficiente de absorción y espesor.

En los óxidos de cobalto y de titanio sobre acero inoxidable se hicieron las siguientes caracterizaciones ópticas: a) absorbancia y b) emisividad. Además se hicieron caracterizaciones por RBS y microscopía electrónica de barrido (SEM).

La mayor parte de las conclusiones que se resumen a continuación son para películas de óxido de cobalto producidas por cinco inmersiones debido a que estas tienen la mejor selectividad.

A partir de los resultados de los análisis efectuados sobre estos se puede concluir lo siguiente:

1) Por el proceso sol-gel por inmersión, efectivamente se obtienen películas delgadas de óxido de cobalto y cuando se recubren con películas protectoras semitransparentes de óxido de titanio, mantiene una buena selectividad (5.44-7.70) comparado con reportes de películas de óxido de cobalto preparadas por otras técnicas, véase la tabla I.1, por lo cual este sistema potencialmente puede ser utilizado en aplicaciones de aprovechamiento de energía solar

2) Una de las limitaciones del proceso sol-gel es que no se pueden producir películas muy gruesas ( $> 1 \mu\text{m}$ ). Los espesores de las películas de óxido de titanio aumenta con el número de inmersiones y se obtuvieron películas de 500 nm para el caso de 5 inmersiones. En el caso de películas de óxidos de cobalto el máximo espesor logrado fue de 229 nm para 7 inmersiones obtenido por el método perfilométrico. Cabe señalar que la diferencia de las tendencias en los espesores de las películas de óxido de cobalto, utilizando el método óptico de Manificier y el perfilométrico, probablemente es debido a que el método de Manificier es aplicable a la región de absorción débil.

3) Las propiedades ópticas medidas de las películas selectivas de óxido de cobalto producidas por 5 inmersiones, nos indican que su valor de su absorbancia no es bueno ( $\sim 0.76$ ) comparado con otros materiales absorbentes preparados por otras técnicas, (tabla I.1). ( $\sim 0.92$ ), sin embargo, su emitancia térmica es muy buena ( $\sim 0.10$ ). La selectividad de películas para aplicaciones fototérmicas se define como el cociente de la absorbancia a la emitancia, por lo que este factor para estas películas es bueno ( $\sim 7.6$ ), comparadas con películas producidas por otros métodos tal como electrodeposición, (tabla I.1). También se obtuvo un buen valor para estas películas del coeficiente de absorción ( $\sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$ ).

4) Un resultado que se obtuvo sobre las propiedades ópticas de las películas protectoras semitransparentes de óxido de titanio, fue que el índice de refracción prácticamente no cambia en función del número de inmersiones.

5) En el caso de 5 recubrimientos de óxido de cobalto depositados en acero inoxidable, con 0, 1 y 3 recubrimientos protectores de óxido de titanio con 0, 20 y 70 h de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$  los valores de selectividad se resumen en la Tabla IV.4. De dicha tabla se observan las siguientes tendencias: a) la mejor selectividad se tiene para películas de óxido de cobalto con un recubrimiento protector y su valor fue:  $S = 7.70 \pm 0.43$  b) la selectividad  $S$  disminuye cuando las películas son sometidas a tratamiento térmico de  $400^\circ\text{C}$  y este efecto es igual para 0, 1 y 3 recubrimientos de las películas protectoras

Es importante el estudio de  $S$  en función de la temperatura porque los colectores solares funcionan a temperatura del orden de  $400^\circ\text{C}$ . Si bien el valor de  $S$  tiende a disminuir con los tiempos de tratamiento térmico a  $400^\circ\text{C}$ , su valor es igual a 20 horas comparado con el valor de  $S$  a 70 horas. Sin embargo la caída del valor de  $S$  con el tratamiento térmico es aproximadamente solo un 10% por lo cual se puede considerar que dichas películas son adecuadas para su posible aplicación en dispositivos fototérmicos

6) Los resultados de los análisis de la composición elemental de las películas de los óxidos de cobalto, se encontró que tienen la estequiometría  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y las películas de óxido de titanio tienen la estequiometría  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados son válidos para ambos tipos de películas tanto para sustrato de vidrio como de acero inoxidable

7) Para los óxidos de cobalto, siempre hay una película de interfaz, con concentraciones tanto de oxígeno como de cobalto y ocurre para sustrato de vidrio y también para el sustrato de acero inoxidable, (Tablas IV 5 y IV 6). Este resultado es más pronunciado cuando las muestras son tratadas térmicamente. Esto resultados indica que hay un proceso de difusión tanto el cobalto como del oxígeno dentro del sustrato. El efecto de difusión ocurre aun para muestras sin tratamiento térmico y lo anterior se explica por el proceso de preparación sol-gel de las películas, las cuales usan temperaturas de calcinación de 400°C

8) Los resultados de RBS para los películas de óxido de titanio, en forma similar a los óxidos de cobalto, también se tiene una capa de interfaz con contenido tanto de titanio como de oxígeno, lo cual ocurre para los dos tipos de sustratos usados. Este resultado es más pronunciado cuando las muestras son tratadas térmicamente. Estos resultados indican que hay un proceso de difusión tanto del titanio como del oxígeno dentro del sustrato. El efecto de difusión ocurre aun para muestras sin tratamiento térmico y lo anterior se explica por el proceso de preparación sol-gel de las películas, las cuales usan temperaturas de calcinación de 400°C

9) El análisis de RBS para las películas de  $Ti_wO_z/CoxO_y/$  sobre vidrio ó sobre acero inoxidable es más complejo para describirlo en palabras y esta descripción se hizo en forma más adecuada en las gráficas de los perfiles de concentraciones (fig IV.16 a IV.18 y fig IV.22 a IV.25).

10) En este resumen se menciona que cuando las muestras son sometidas a tratamiento térmico, el cobalto tiende a difundirse tanto a capas profundas, como a capas superficiales. Probablemente este efecto es por las fronteras de grano que se muestran en las fotografías de microscopía electrónica de barrido. En algunos casos se observa en capas superficiales  $Co-Ti-O$  y las concentraciones de estos elementos pueden ser consistentes a que hay moléculas de  $Ti_2O_3$  y  $Co_3O_4$ , y quizás otras fases tales como  $Co_2O_3$ ,  $TiO$ . Sin embargo es conocido que RBS no es sensible a distinguir compuestos químicos.

11) En esta última parte se resumen los resultados de los estudios de microscopía electrónica de barrido. Las micrografías de las muestras preparadas de  $Co_xO_y$ , sobre vidrio se observan granos irregulares bien definidos y de tamaño de fracciones de  $\mu m$ . Cuando se aplican capas protectoras de óxido de titanio a películas selectivas de óxido de cobalto se observa un efecto de aplanamiento lo que sugiere que efectivamente las películas protectoras de  $Ti_xO_y$ , se depositan sobre el sistema  $Co_xO_y/sustrato$ . Cabe señalar que al aplicarles tratamiento térmico (400°C) las muestras no cambian apreciablemente su morfología lo que explica los resultados de absorción y emisividad (tabla IV 4), que muestran que efectivamente, no cambian sustancialmente estas propiedades ópticas de las películas con el tratamiento térmico

12) Las micrografías de las películas de óxido de cobalto sobre acero inoxidable muestran un tamaño de grano de geometría irregular y de dimensiones del orden de 10  $\mu m$ . Los granos muestran una topografía rugosa y las fronteras de grano presentan una mayor profundidad. Está hecho es conveniente en el caso de películas fototérmicas, ya que se puede obtener una mayor capacidad de absorción de la radiación solar incidente. El uso de capas protectoras y el tratamiento térmico no modifica notoriamente éstas micrografías

Finalmente se puede decir que si bien los resultados obtenidos a partir de la caracterización de las películas de óxido de cobalto no son los mejores comparados con películas producidas con otros métodos, sin embargo la selectividad es buena para aplicaciones solares. También estos estudios muestran una buena estabilidad de estas películas en función de las temperaturas de uso en aplicaciones solares de alta temperatura que son del orden de 400°C.

Otro resultado que se puede destacar es que el uso de recubrimientos de películas de óxido de titanio, funciona adecuadamente como películas protectoras dado que este material es resistente a corrosión, es un material duro y no cambia sustancialmente las propiedades ópticas de las películas selectivas del óxido de cobalto.

Una de las limitaciones que encontramos de la técnica sol-gel es que no se pueden obtener películas de un espesor mayor a 300 nm, por lo cual no se puede incrementar la absorptividad de las películas selectivas de óxido de cobalto.

Esta línea de investigación es un campo abierto en el cual hemos encontrado pocos trabajos similares reportados en la literatura, por lo cual es importante continuar con este tipo de investigación para mejorar estos materiales y que puedan aplicarse más eficientemente en colectores solares.

## APÉNDICE

### ESPECTROFOTÓMETRO

El espectrofotómetro está constituido esencialmente por tres partes:

Tiene una o varias fuentes de luz que emiten en un rango espectral ancho, un monocromador y un fotodetector. Con esto, lo que hace el espectrofotómetro es iluminar un material con luz monocromática, que va cambiando de color y simultáneamente mide la porción de luz que se trasmite y refleja. Las intensidades de luz son bajas, de manera que se evitan efectos no lineales.

En el modo de transmisión, el espectrofotómetro también permite obtener espectros de absorción y reflexión.

La reflexión consiste en: especular y difusa. La reflectancia especular corresponde a la reflexión de la luz que incide en una superficie reflejante en una sola dirección. La reflectancia difusa ocurre por reflexiones de la luz en varias direcciones. Fig. (A.1)

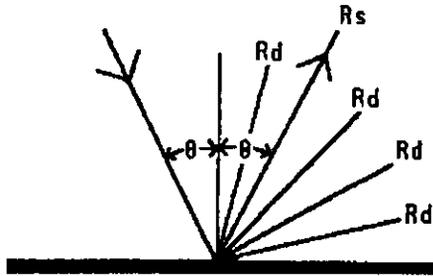


Figura (A.1) Las dos componentes de la reflexión:  $R_s$  representa la reflexión especular,  $R_d$  representa la reflexión difusa.

Tradicionalmente el accesorio usado para medir reflectancia difusa es la esfera integradora. Las aplicaciones incluyen caracterización de materiales solares.

En nuestro caso se realizó la medición de la reflectancia, relativa al material de referencia una placa de  $\text{BaSO}_4$ . El material de referencia es usado para establecer una línea de base (baseline) para determinar la reflectancia difusa. El intervalo de longitudes de onda para este equipo es de 0.2-2.5  $\mu\text{m}$ .

Para medir la transmitancia, es necesario determinar las dispersiones de luz en un material, colectando una gran porción de radiación dispersada. La esfera de integración es un colector muy eficiente de la radiación incidente. La colección de luz dispersada por una esfera integradora se muestra en la Fig. (A.2).

La fig. (A.3) muestra el arreglo óptico para determinar la reflectancia y transmitancia en el espectrofotómetro Varian UV-NIR para un ángulo de incidencia normal.

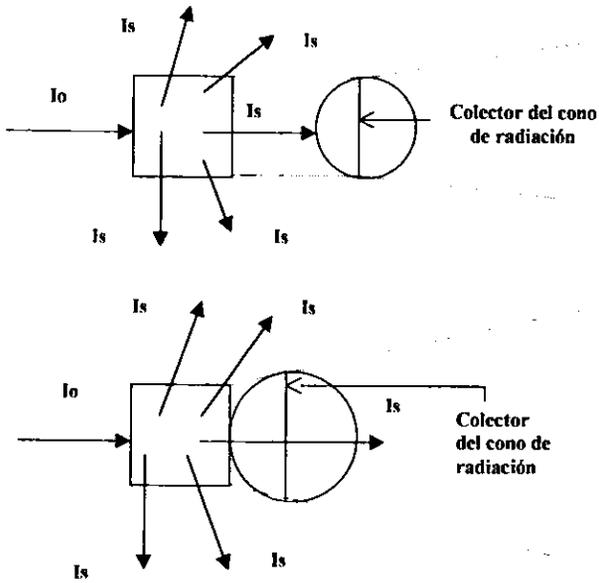


Figura (A.2) Colección de luz dispersada por una esfera integradora.

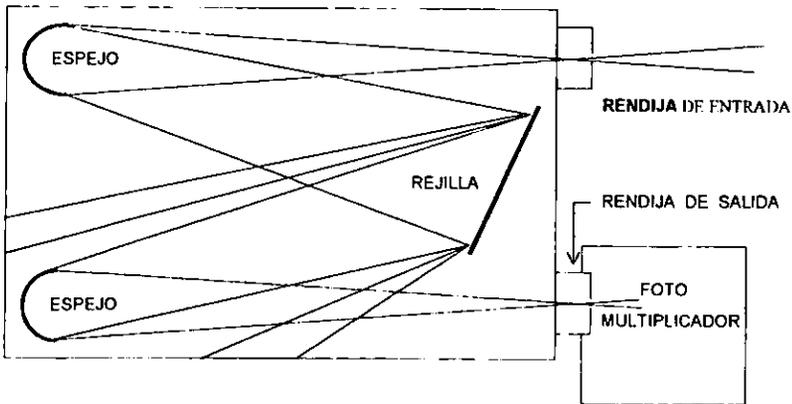


Figura (A.3) Arreglo óptico para medir la reflectancia y transmitancia de un material

## REFERENCIAS

- 1 -J A. Duffie, W A Beckman, Solar Engineering of Thermal Processes, John Willey & Sons, New York, 1980
- 2 - K.L. Chopra, Das S R., Thin Film Solar Cells, Plenum Press, New York (1983)
- 3 -C M Lambert, Solar Energy Mater. 1, (1979)319
- 4 -C M Lambert, Ind. Chem Prod., R and DZI (1981)
- 5 -T. Sntala y R. Sabol, Texas Instruments Report, COO/2600-76/3 Attleboro Ma, U S A., (1976)
- 6 -T J Mc Mahon y S N. Jaspersen, Appl Optics 13, (1974)275
- 7 -M. Van der Leij, Delft University Press, Delft, The Netherlands (1979).
- 8 -A B. Meiner, D B. Mc Kenney et al., U S Dept of Commerce NTIS Report, NSF/RANN/SE/GI-41895/74/4 (Dec 1994)
- 9 -Y. Meas, Memorias de la IV reunión nacional de energía solar, pp. 139-142, San Luis Potosí, México, 1980
- 10 -E. Barrera, F Muñoz, R. Almanza, XV Congreso Mexicano de Química Pura y Aplicada, Revista de la Sociedad Química de México, pp 5-24, sep-oct-1980.
- 11 -U. Morales, Preparación y caracterización de superficies selectivas de cromo negro, E S I Q.I.E., I P N , tesis de licenciatura de Ing. Químico, 1982.
- 12 -A. Fernández, L. Del Castillo y J. Quintana, Memorias de la IV reunión nacional de energía solar, pp 45-52, San Luis Potosí, México, 1980
- 13 -L. Holland, Vacuum deposition of thin Films, John Wiley and Sons, Inc, New York (1961).
- 14 -J L. Vossen and W Kern, Thin Film Processes, Academic Press, New York (1978)
- 15 - K.L. Chopra, Thin Films Phenomena, Mc Graw Hill Book Company, New York (1969)
- 16 -F. Bush, A.L. Fahrenbruch and R.H. Buba, J. Appl Phys., 48(1978)1596.
- 17 -R H. Bube, F Buch, A.L. Fahrenbruch, Y Y Ma y K W Mitchel, IEEE Trans Electron Dev., ED-24(1977)487.
- 18 -P.Pramanik, R.N Brattacharya, A Mundal, J Electrochem. Soc 127, (8), (1980)1857

- 19 -R P. Chhabildas and G. K. Ghoshal, J. Electrochem. Soc., 137, 1990, 218.
- 20 -A.C. Benning, Plat and Surface Fin., 68, (1981)49.
- 21 - F.A. Lowenheim, Electroplating, Mc Graw Hill Book Company, New York (1979).
- 22 -C J Brinker and G W Scherer, Sol-gel Science, Academic Press, San Diego, (1990)
- 23 -J.D. Mackenzie, J Non Cryst. Solid, 48, (1982)1
- 24 -E Barrera, F Muñoz, Memorias de la XV Reunión Nacional de Energía Solar, pp. 69-72, Zacatecas, México, (1991).
- 25 -F Dache and R Roy, Bull Amer Ceram Soc., 41, (1962)225
- 26 -N A Bandeliani, S P Popova and L F Vereschagin, Chem Abstr., 65, 3296f, (1966).
- 27 -R G Mc Queen, J C Jamieson and S P. Marsh, Science, 155, (1967)1491.
- 28 -R. Almanza y F. Muñoz, Ingeniería de la Energía Solar, CONACyT, México, 1991.
- 29 -K L. Chopra, I. Kaur, Thin Film Device Applications, Plenum Press, New York and London, 1983
- 30 -J Ebelmann, Ann., 57, (1846)331
- 31 -R Roy, J Am Ceram Soc., 39, (1956)145
- 32 -D.P. Partlow and B.E. Yoldas, J Non Cryst. Solids, 46, (1984)153.
- 33 -G Carturan, V Gottardi and M Graziani, J Non Cryst. Solids, 29, (1978)41.
- 34 -D R Ulrich, J Non Cryst Solids, 100, (1988)176
- 35 -H. J. Schmidt, J Non Cryst Solids, 100, (1988)51
- 36 -L.V.Landau and V.G. Levich, Acta Phys. Chim., U R.S.S., 17, pp 42- 54, (1942).
- 37 -C J Brinker, A J Hurd, P R. Schunk and C S Ashley, J Non Cryst Solids, 147 & 148, pp 424-436, (1992)
- 38 -A J Hurd, and C J Brinker, J. Phys, France 49, pp 1017-1025, (1988)
- 39 -A J Hurd, Adv Chem Series N° 234, Am Chem Soc (1994)

- 40 -C J Brinker, A.J Hurd, G C Frye, P R Schunk and C S Ashley, *J. Ceramic Soc* , Jpn 99, pp 862-877, (1991)
- 41 -R W. Schwartz, J A Voigt, C D. Buchheit and T J. Boyle, *Ceramic Transactions-Proc Am.Ceram Soc. PAC RIM MTG, Honolulu, Hi* ( November 1993)
- 42 -G W. Scherer, *J. Non-Cryst Solids* 147 & 148 (1992) 363-374.
- 43 -C.G.V. Burgess and D.H. Everett, *J. Coll. Interf. Sci* 33, (1970)611.
- 44 -S G Croll, *J Appl. Polym. Sci.*, 23, (1979)847
- 45 -A.J. Evans, M D Dory and M S. Hu, *J Mater Res* , (1988)1043
- 46 -M D Thouless, *Acta Metall* , 36, (1988)3131.
- 47 -M A Anderson, M J Geiselman and Q Xu, *J Membrane Sci*, 39, (1988)243
- 48 -C J Brinker, A.J. Hurd,G.C. Frye, K.J. Ward and C S. Ashley, *J.Non Cryst. Solids*, 121, (1990)294.
- 49 -R. Desphande, D.W. Hua, D.M. Smith and C.J. Brinker, *J. Non Cryst. Solid*, 144, (1992)32
- 50 -E Barrera, T. Viveros, A. Avila, P Quintana, M. Morales y N. Batina, *Thin Solid Films* 346(1999)138.
- 51 -G B. Smith, A. Ignatiev and G Zajac, *J Appl. Phys.* 51(8), (1980)4186
- 52 -A. Rojas, M T. Ramírez, J.G. Ibañez and I. González, *J. Electrochem. Soc.*, 138, (1991) 365.
- 53 -J C Manificier, J. Gasiot and J P. Fillard, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol 9, (1976)1002.
- 54 -W. K. Chu, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New-York (1978).
- 55 -L. Doolittle, *Nucl. Inst. and Meth* B9(1985)344
- 56 -L. Doolittle, *Nucl. Inst. and Meth.* B15(1986)227.
- 57 - A. Avila, Reporte Interno No 101, Serie Amarilla, CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica, (1990)
- 58 - A Maldonado, A. Tiburcio y R Asomoza, Informe Interno No 53, Serie Amarilla, CINVESTAV-IPN, Departamento de Ingeniería Eléctrica, (1993)

- 59 - C Lin, J A Ritter and B N Popov, J Electrochem Soc 145 (12)(1998)4097
- 60 - J. P. Zhang, P J Cygan and T. R. Jow, J Electrochem. Soc 142 (1995)2699
- 61 -E Barrera, T Viveros, E. Andrade, I. Huerta y J. Mena, Journal of Renewable Energy, 16 (4) (1998)2352
- 62 - E Palik, Handbook of Optical Constants of solids, Academic Press, Inc, (1985)
- 63 - Barrera C F , Mena J J , Lara V H , Gomez-Daza A O y Campos A J , Memorias de la XXIII Semana Nacional de Energia Solar, pp 445-450, Morelia, México (1999)
- 64 - S. Pethkar, M G Takwale, C. Agashe and V G Bhide, Sol Ener Mat and Sol. Cell , 31(1993)109
- 65 - A J Varkey and A F Fort, Sol Ener Mat and Sol Cell , 31(1993)277
- 66 - E B Castro, C A Gervasi, J. R Vilche, J Appl Electrochem , 28 (1998)835
- 67 -E Andrade and J C Pineda, Rev. Mex de Fis , Supl 1, (1992) 93
- 68 -E Andrade, Nucl Inst and Meth. B57(1991)802